

Spektral und zeitlich aufgelöste Lumineszenzuntersuchungen von Diamantoiden

vorgelegt von
Diplom-Physiker
David Wolter
Berlin

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Mario Dähne
Berichter/Gutachter:	Prof. Dr. Thomas Möller
Berichter/Gutachter:	PD Dr. Uwe Hergenhan

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. Oktober 2012

Berlin 2012

D 83

**Die selbständige und eigenhändige Anfertigung
versichere ich an Eides statt.**

Datum / Unterschrift

Abstract

In this work the luminescence of pristine diamondoids, a new class of sp^3 hybridized, hydrogen passivated carbon clusters, is investigated. Since the successful distillation from crude oil in 2003 electronic and absorption properties of diamondoids are well investigated. Recovery of Luminescence of pristine diamondoids due to excitation in the deep UV spectral region is relatively new.

For this work an experimental setup was developed to measure time and spectral resolved luminescence of diamondoids in the gas phase. This work investigates the results from the three lower diamondoids adamantan, diamantan, triamantan and several tetramantan and pentamantan isomers. Now there are emission spectra for different excitation energies available from almost all investigated diamondoids. On these spectra the influence of excitation energy on the spectral resolved luminescence is shown. Except of the broad structureless underlying spectrum known from other alkanes diamondoids are showing clear vibrational structure for lower excitation energies. These vibrational structures starts to wash out when excitation energy increases. By comparing with quantum chemical calculations it is shown, that these structures results from vibrational progressions based on vibrations of the carbon cage and CH-bending or CH_2 -scissor vibration modes. Shape and energetic position of these structures depends on size and geometry of the diamondoids. Consideration of radiative and non-radiative decays leads to an model for explanation, containing two competing processes of decay whose transition probabilities depend on the excitation energy.

Besides the spectral resolved measurements luminescence lifetimes are determined. These are at the same time regime as lifetimes of n-alkanes and cyclic alkanes. The luminescence lifetime of diamondoids is inverse to the number of carbon cages and does not depend on the temperature of the sample. Time resolved measurements of tetramantan and pentamantan isomers have shown no dependence of lifetime and cluster structure or symmetry.

Derivatives of adamantan with different order of deuteration have shown that even a partial deuteration like on adamantan- D_4 clearly decreases the lifetime. From this the substitution of the left hydrogen atoms slightly decreases the lifetime.

Using the measured lifetime and the transition dipol moment from the quantum chemical calculations luminescence yield was determined for adamantan.

Kurzfassung

Die vorliegende Dissertation untersucht die Lumineszenz reiner Diamantoide im tiefen UV-Spektralbereich. Diamantoide stellen eine neue Klasse vollständig sp^3 -hybridisierter, wasserstoffpassivierter Kohlenstoffcluster dar. Während die elektronischen und optischen Eigenschaften der Diamantoide seit ihrer erfolgreichen Destillation aus Erdöl im Jahre 2003 zahlreich untersucht wurden, ist das Auftreten von Lumineszenz bei Anregung im tiefen UV-Spektralbereich erst seit kurzem bekannt.

Für die vorliegende Arbeit wurde ein experimenteller Aufbau weiterentwickelt um parallel zeitlich und spektral aufgelöste Lumineszenzmessungen an Diamantoiden in der Gasphase durchzuführen. Die Arbeit untersucht die Ergebnisse der niederen Diamantoide Adamantan, Diamantan und Triamantan, sowie verschiedener Tetra- und Pentamantanisomere. Für fast alle untersuchten Diamantoide stehen mit dieser Arbeit Emissionsspektren verschiedener Anregungsenergien zu Verfügung. Anhand der gemessenen Spektren konnte so ein deutlicher Einfluss der Anregungsenergie auf die spektrale Lumineszenz nachgewiesen werden. Diamantoide zeigen bei niedrigen Anregungsenergien neben dem, von anderen Alkanen bekannten, breiten fast konturlosen Untergrund deutliche Schwingungsstrukturen im Spektrum, deren Intensität sich bei höheren Anregungsenergien verringert. Der Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen ergab, dass diese Schwingungsstrukturen aus vibronischen Progressionen, basierend auf Schwingungen des Kohlenstoffskellets und CH-Biege- bzw. CH_2 -Scherschwingungen, resultieren. Die Form und die energetische Lage dieser Strukturen hängt dabei von der Größe und der Geometrie der Diamantoide ab. Die Diskussion der strahlenden und nicht-strahlenden Zerfälle führte zu einem vorläufigen Erklärungsmodell mit zwei konkurrierenden Zerfallsprozessen, deren Übergangswahrscheinlichkeit von der Anregungsenergie abhängt.

Neben den spektral aufgelösten Messungen wurden auch die Lebensdauern bestimmt. Diese liegen im gleichen Zeitbereich wie die Lebensdauern kettenförmiger n-Alkane und zyklischer Alkane. Die Ergebnisse zeigen, dass die Lebensdauer der Diamantoide dabei umgekehrt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffkäfte ist und die Proben temperatur die Lebensdauer nur geringfügig beeinflusst. Die zeitaufgelösten Messungen der Tetramantan- und Pentamantanisomere ergaben keine messbare Symmetrie- bzw. Strukturabhängigkeit der Lebensdauer.

Die Untersuchung von Adamantanderivaten mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad zeigt, dass bereits eine Teildeuterierung, wie bei Adamantan- D_4 , zu einer leichten Verringerung der Lebensdauer führt. Die Substitution der restlichen Wasserstoffatome verringert die Lebensdauer dagegen nur noch geringfügig.

Anhand der gemessenen Lebensdauer und dem Übergangsdipolmoment aus den quantenchemischen Rechnungen wurde die Quanteneffizienz für Adamantan bestimmt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Diamantoide	3
2.1	Struktur und Nomenklatur	3
2.2	Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung	5
2.3	Eigenschaften und Anwendung	7
2.3.1	Eigenschaften	7
2.3.2	Anwendung	10
2.4	Untersuchte Proben	11
3	Theoretische Betrachtungen	13
3.1	Eigenschaften von Clustern	13
3.1.1	Elektronische Struktur von Clustern und Molekülen	13
3.1.2	Elektronische Bandstruktur von Festkörpern	15
3.1.3	Quantum Confinement	16
3.2	Absorption und Lumineszenz	17
3.2.1	Absorption und Emission im Zwei-Niveau-System	18
3.2.2	Lebensdauer angeregter Zustände	19
3.2.3	Vibration und Rotation	20
3.2.4	Franck-Condon-Prinzip	22
3.2.5	Symmetrien	24
3.2.6	Jahn-Teller-Effekt	31
3.3	Berechnung von Orbitalen und Energieniveaus in Molekülen und Clustern	34
3.4	Experimentelle Methoden	38

3.4.1	Zeitaufgelöste Messungen	38
3.4.2	Energieaufgelöste Messungen	42
4	Experimenteller Aufbau	45
4.1	Synchrotronstrahlung	45
4.2	Das Strahlrohr U125/2 NIM am BESSY II	48
4.3	Vakuumkammer und Messzelle	52
4.3.1	Vakuumkammer	52
4.3.2	Messzelle	53
4.4	Zeitaufgelöste Messungen	59
4.5	Energieaufgelöste Messungen	61
4.5.1	Energieaufgelöste Lumineszenzmessung	61
4.5.2	Absorptionsmessung	62
5	Ergebnisse und Diskussion der zeitaufgelösten Messungen	65
5.1	Aufbereitung der Daten	65
5.1.1	Fehlerbetrachtung	65
5.1.2	Umsetzung der Entfaltung	67
5.2	Ermittelte Lebensdauern	69
5.3	Einfluss des Deuterierungsgrades	73
5.3.1	Abschätzung der Quantenausbeute	74
6	Ergebnisse und Diskussion der energieaufgelösten Messungen	77
6.1	Aufbereitung der Daten	77
6.2	Spektral aufgelöste Lumineszenzspektren	78
6.2.1	Vergleich mit früheren Messungen	80
6.3	Wahl der Anregungsenergien	83
6.3.1	Einfluss der Anregungsenergie	84
6.4	Betrachtung der einzelnen Spektren	88
6.4.1	Niedere Diamantoide	88
6.4.2	Tetramantan- und Pentamantanisomere	99
6.4.3	Pentamantan	102

6.5 Diskussion strahlender und nicht-strahlender Zerfälle	105
7 Zusammenfassung und Ausblick	109
Anhang	113
A Flussdiagramm der Fitprozedur	115
B Gefittete Lumineszenzspektren	117
Abbildungsverzeichnis	120
Tabellenverzeichnis	125
Literaturverzeichnis	127

Kapitel 1

Einleitung

Cluster bilden die Brücke zwischen molekularen und makroskopischen Strukturen. Sie ermöglichen es, ausgehend vom einzelnen Atom, die Entwicklung der größenabhängigen Eigenschaften von Festkörpern zu untersuchen. Anhand von Clustern lässt sich zum Beispiel studieren, wie aus diskreten Niveaus in Molekülen die elektronische Bandstruktur in Kristallen entsteht [1].

Diamantoide stellen dabei eine einzigartige Klasse von perfekten Gruppe-IV-Clustern dar [2]. Diamantoide sind neutrale, sp^3 -hybridisierte Diamantcluster, deren Oberfläche vollständig mit Wasserstoff passiviert ist. Das Kohlenstoffskelett ist dabei deckungsgleich mit der Kristallstruktur von makroskopischem Diamant. Die in Abbildung 1.1 dargestellte Struktur von Adamantan, dem kleinsten Diamantoid, entspricht der kleinsten vollständigen Käfigstruktur, die dem Diamantgitter entnommen werden kann. Die Erweiterung mit einem weiteren Kohlenstoffkäfig führt zum nächstgrößeren Diamantoid, Diamantan. Wird diese Erweiterung fortgesetzt, ergibt sich die Möglichkeit, die Entwicklung der Eigenschaften der Diamantoide mit steigender Größe bis hin zum ma-

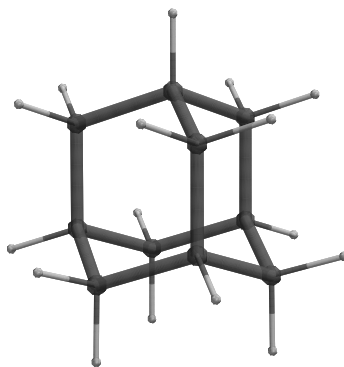


Abbildung 1.1: Adamantan, das kleinste Diamantoid, besteht aus einem Kohlenstoffkäfig, der der kleinsten möglichen, vollständigen Käfigstruktur des Diamantgitters entspricht. Die Oberflächenbindungen sind mit Wasserstoff passiviert.

kroskopischen Diamant zu verfolgen. Im Gegensatz zu anderen Clustern, die meist nur in Größenverteilungen vorliegen, kann bei Diamantoiden durch die perfekte massen- und strukturselektierte Verfügbarkeit [2] sogar nach verschiedenen Strukturisomeren unterschieden werden [3]. Die elektronischen Eigenschaften reiner Diamantoide sind bereits gut untersucht [4, 3] und bilden die Grundlage für das Verständnis funktionalisierter Diamantoide, bei welchen sich die elektronische Struktur und die Eigenschaften durch funktionelle Gruppen beeinflussen lassen [5, 6]. Das macht funktionalisierte Diamantoide zu vielversprechenden Kandidaten für Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Erst seit kurzem bekannt und noch wenig untersucht ist die Lumineszenz der Diamantoide bei Anregung im tiefen ultravioletten Spektralbereich [7, 8, 6]. Als Grundlage für potentielle technische Anwendungen der beobachteten Lumineszenz, z. B. als UV-Emitter, ist ein Verständnis des Lumineszenzverhaltens der reinen Diamantoide notwendig. Die vorliegende Arbeit behandelt daher die Lumineszenz solch reiner Diamantoide. Dazu wurde ein experimenteller Aufbau weiterentwickelt, um parallel zeitlich und spektral aufgelöste Lumineszenzmessungen an Diamantoiden in der Gasphase durchzuführen. Die Arbeit untersucht die Lumineszenz der niederen Diamantoide Adamantan, Diamantan und Triamantan sowie verschiedener Tetramantan- und Pentamantanisomere. Für fast alle Diamantoide wurden Spektren bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen. Damit ist es möglich, den Einfluss der Anregungsenergie auf das Lumineszenzverhalten zu betrachten. Die gemessenen Spektren werden mit quantenchemischen Rechnungen verglichen und anhand der gemessenen Lebensdauern wird die Quanteneffizienz ermittelt. Ausgehend von den Messergebnissen der spektralen Lumineszenz werden die strahlenden und nicht-strahlenden Zerfälle der Diamantoide diskutiert.

Im zweiten Kapitel wird ein genereller Überblick über Diamantoide, deren Nomenklatur, Vorkommen und deren wichtigsten Eigenschaften gegeben. Die theoretischen Grundlagen der Arbeit werden in Kapitel 3 erläutert. Kapitel 4 enthält die Beschreibung des bei den Messungen verwendeten experimentellen Aufbaus. Die ermittelten Daten der zeitlich und spektral aufgelösten Lumineszenzmessungen werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt und diskutiert. Kapitel 7 enthält eine Zusammenfassung der Arbeit und einen Ausblick auf mögliche künftige Entwicklungen.

Kapitel 2

Diamantoide

Unter Clustern versteht man eine zusammenhängende Gruppe von einigen wenigen bis mehreren hunderttausend identischen Atomen oder Molekülen. Cluster aus nur einem Element bieten die Möglichkeit zu untersuchen, wie sich, ausgehend vom einzelnen Atom, die Eigenschaften von Festkörpern entwickeln. Bei Mischclustern aus zwei oder mehr Elementen variieren die Eigenschaften in Abhängigkeit von Größe und Zusammensetzung.

Diamantoide, auch als Diamondoids oder Nanodiamanten bezeichnet, gehören zur Gruppe der Kohlenstoffcluster. Bekannte Vertreter der Kohlenstoffcluster sind neben linearen Ketten: Fullere, Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) und Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Diese sind fast vollständig sp^2 -hybridisiert. Die im Folgenden thematisierten Diamantoide liegen dagegen vollständig sp^3 -hybridisiert vor, ihre Struktur ist nahezu identisch mit der Kristallstruktur von Diamant und sie weisen eine sehr gute Massen- und Strukturelektierbarkeit auf [2].

2.1 Struktur und Nomenklatur

Diamantoide bezeichnen eine Reihe vollständig sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffcluster mit wasserstoffpassivierter Oberfläche, deren Kohlenstoffskelett mit dem Kristallgitter des Festkörperdiamanten in Deckung gebracht werden kann. Chemisch betrachtet gehören Diamantoide zu einer Gruppe polyzyklischer Alkane, deren sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome geschlossene Strukturen mit Einfachbindungen bilden und deren freie Oberflächenbindungen mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind. Per Definition handelt es sich bei Diamantoiden um Kohlenwasserstoffe, die eine oder mehrere Adamantanuntereinheiten enthalten.

Der Begriff Diamantoide ist aufgrund der Strukturverwandschaft vom Wort Diamant abgeleitet, das schon im Mittelhochdeutschen des 13. Jahrhunderts belegt ist. Es ist eine Zusammensetzung aus dem griechischen *a-* (gegen) und *damnanai-* (bezwingen) sowie *diaphainein-* (durchscheinend) [9]. Direkt übersetzt steht es für durchsichtigen Stahl und beschreibt die schon damals hervorstechenden Materialeigenschaften der Diamanten, seine Härte und Transparenz.

Die Struktur von Adamantan, dem kleinsten Diamantoid, kann auf verschiedene Arten erschlossen werden. Zunächst ist Adamantan als Ausschnitt aus dem Kristallgitter des

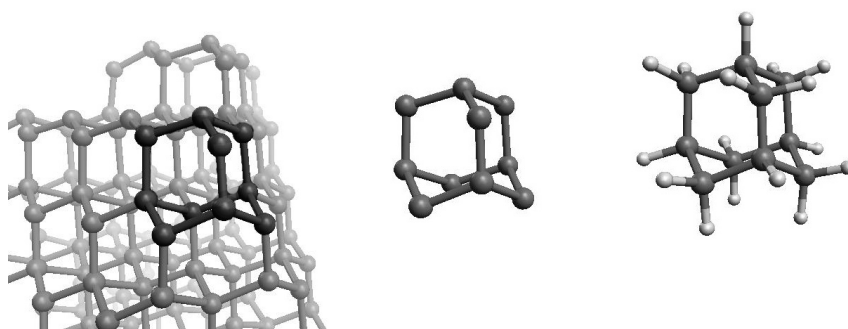


Abbildung 2.1: Aufbau des kleinsten Diamantoiden Adamantan im Festkörperbild. Adamantan erhält man als Ausschnitt des kleinsten möglichen Käfigs aus dem Diamantgitter und die anschließende Passivierung der freien Bindungen mit Wasserstoff.

Festkörpers Diamant vorstellbar (Abb.2.1). Isoliert man den kleinsten geschlossenen Käfig und sättigt die freiliegenden Bindungen mit Wasserstoff, erhält man Adamantan. Das Kohlenstoffskelett dieses kleinsten Diamantoid entspricht also der Einheitszelle des Diamantfestkörpers nach Entfernen der Eckatome. Abbildung 2.2 zeigt, dass auch die Erweiterung von Cyclohexan durch Ansetzen einer C_4H_4 -Kappe zu Adamantan führt. Die Erweiterung mit einer weiteren Kappe ergibt das nächstgrößere Diamantoid Di-Adamantan, kurz Diamantan. Führt man diese Erweiterung fort, so ergeben sich mit der Formel

$$C_{4n+6}H_{4n+12} \quad (2.1)$$

die jeweils nächstgrößeren Diamantoide bis Pentamantan. Ab Tetramantan, dem Diamantoid mit vier Kohlenstoff-Käfigen, ist die Käfiganordnung in verschiedene Konfigurationen möglich, es treten Isomere auf. Man spricht deshalb ab Tetramantan von höheren Diamantoiden. Für Tetramantan ergeben sich vier verschiedene Isomere, von denen zwei enantiomorph sind, sich also nur durch ihre Helizität unterscheiden. [1231]Pentamantan ($C_{25}H_{30}$) ist das erste Isomer, das nicht mehr mit der homologen Reihe (2.1) beschrieben werden kann. Dabei ist der Begriff der Isomerie hierbei weitergefasst zu verstehen als in der klassischen Chemie. Da einzig die Anzahl der Kohlenstoffkäfige zur Klassifizierung herangezogen wird, ergeben sich ab Pentamantan Strukturisomere mit gleicher Käfiganzahl, aber unterschiedlicher Summenformel. Für Pentamantan existieren zehn Isomere in zwei verschiedenen Massenkongfigurationen. Bei Hexamantan sind es bereits 39 Isomere und drei Summenformeln. Mit weiter steigender Käfigzahl nehmen die möglichen Strukturen exponentiell zu. Octamantan tritt bereits in über hundert Varianten, verteilt auf fünf Molgewichtsklassen, auf.

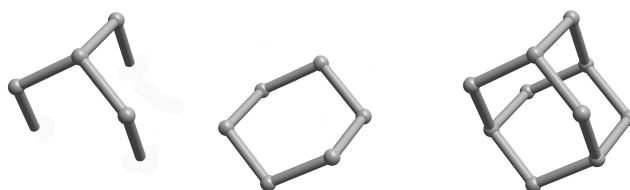


Abbildung 2.2: Aufbau des kleinsten Diamantoiden Adamantan ausgehend von Cyclohexan. Erweitert man den Cyclohexanring mittels einer Kohlenstoffkappe aus vier Kohlenstoffatomen, erhält man die Struktur von Adamantan. Die Wasserstoffatome sind in dieser Darstellung für eine bessere Übersicht nicht abgebildet.

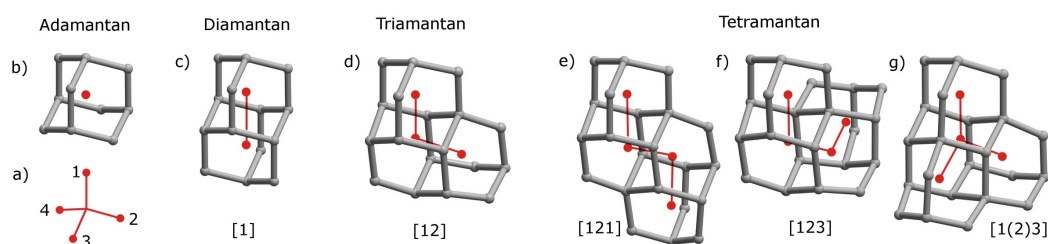


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Balaban-Schleyer-Nomenklatur für Diamantoiden von Adamantan bis Tetramantan. Ab Tetramantan existieren drei verschiedene Strukturisomere: [121]-Tetramantan (e), [123]-Tetramantan (f) und [1(2)3]-Tetramantan (g).

Die Nomenklatur der Diamantoiden ergibt sich aus ihrer Ordnung. Die Anzahl der Kohlenstoff-Käfige spiegelt sich im griechischen Präfix wieder, gefolgt von der Silbe *-mantan*. Daher ist für Diamantoiden auch das Synonym *Polymantane* gebräuchlich. Bei höheren Diamantoiden wird zur Isomerunterscheidung noch ein numerisches Präfix nach dem in Abbildung 2.3 dargestellten Schema genutzt. Diese Nomenklatur beruht auf graphentheoretischen Überlegungen und wurde von 1978 von Balaban und Schleyer eingeführt [10]. Sie machten sich zunutze, dass die Adamantankäfige zueinander nur in vier relativen Positionen aneinander gefügt werden können. Von der Käfigmitte ausgehend orientieren sich diese, wie in Abbildung 2.3(a) dargestellt, in vier möglichen Richtungen an den Hybridisierungsachsen des Kohlenstoffs und können mittels eines Tripoden veranschaulicht werden. Nummeriert man, wie in Abbildung 2.3(a) gezeigt, die Füße des Tripoden mit 1 bis 4, so stehen die Ziffern für die räumliche Orientierung der angrenzenden Käfige, ausgehend vom Ursprungskäfig. Die Struktur der Diamantoiden lässt sich dadurch, abgesehen von Enantiomeren, eindeutig beschreiben. Abzweigungen in der Kette werden, wie im der Abbildung am Beispiel [1(2)3]-Tetramantan zu sehen, durch Ziffern in runden Klammern dargestellt. Für eine weitere abzweigende Kette werden, an der entsprechenden Position innerhalb der runden Klammern, die Kommata zwischen den Ziffern weggelassen. Weitere Unterabzweigungen sind in der Nomenklatur nach Balaban und Schleyer nicht vorgesehen. Für eine eindeutige Strukturangabe wird immer die niedrigste mögliche Ziffer als Richtungsanzeiger für den nächsten Käfig verwendet.

Die übliche *von-Baeyer*-Nomenklatur ergibt die Ausdrücke *Tricyclo*[3.3.1.1^{3,7}] *decan* für Adamantan und *Heptacyclo*[7.7.1^{3,15}.0^{1,12}.0^{2,7}.0^{4,13}.0^{6,11}] *octadecan* für Triamantan. Die Struktur lässt sich daraus nicht auf den ersten Blick erkennen. Unter Verwendung des numerischen Präfix lassen sich bestimmte Strukturen dagegen schnell identifizieren. Eine Folge alternierender Einsen und Zweien deutet auf stabförmige Diamantoiden. Eine 3 im Präfix steht für Diamantoiden, deren Käfige um eine gemeinsame Achse, also flächig, angeordnet sind, wie sie ab Tetramantan auftreten. Ab Pentamantan existieren Diamantoiden mit dreidimensionaler Struktur, zu erkennen an der 4 im Präfix.

2.2 Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung

In den 1930er Jahren isolierten Landa et al. winzige Mengen eines kristallinen Kohlenwasserstoffs aus einer Erdölprobe, die in Hononín, einem kleinen Dorf in Mähren,

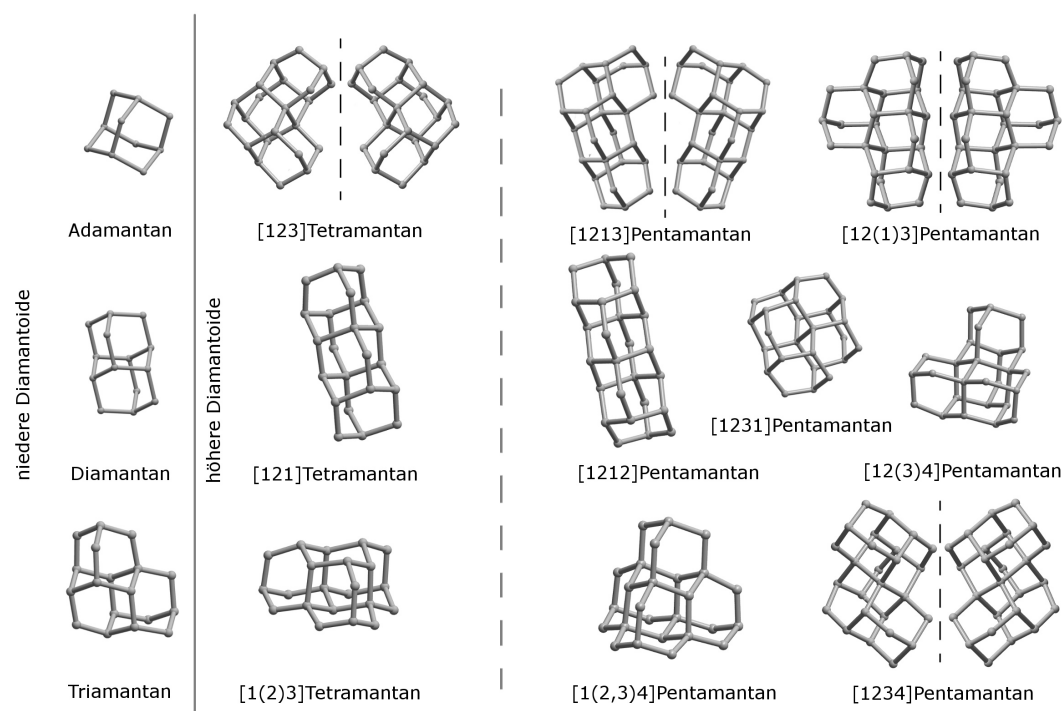


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Diamantoide. Dargestellt sind das Kohlenstoffskelett sowie die dazu gehörigen Balaban-Schleyer-Nomenklatur. Die Namensgebung erfolgt nach der Ordnung, das griechische Präfix gibt die Anzahl der geschlossenen Kohlenstoffkäfige, das numerische Präfix die räumliche Lage der Käfige an. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet.

gefördert worden war [11]. Mit der damals noch neuen Technik der Röntgenstrukturanalyse konnte der Adamantan genannten Substanz eine Struktur zugeordnet werden. Schon 1941 berichteten Prelog und Seiwert über eine Synthesemöglichkeit [12]. Diese lieferte jedoch lediglich eine Gesamtausbeute von ca. 0,3%. 1956 konnte die Ausbeute durch Stetter et. al auf 6% erhöht werden [13]. Die nun verfügbaren Mengen im 200 mg-Bereich waren jedoch für eine systematische Untersuchung nicht ausreichend. Dies änderte sich 1957, als Schleyer beim Versuch endo-Tetrahydrodicyclopentadien in sein exo-Isomer umzuwandeln beobachtete, dass in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid neben der beabsichtigten Reaktion auch eine Umlagerung zu Adamantan erfolgte [14, 15]. Die Methode wurde in den folgenden Jahren optimiert und zu einem technischen Verfahren ausgebaut. Damit steht Adamantan als einziger Diamantoid kommerziell in großer Menge im Kilogramm-Bereich zur Verfügung.

Im Juli 1963 war die Struktur von Diamantan Symbol des XIX. International Congress of Pure and Applied Chemistry in London. Dadurch sollten die Teilnehmer der Konferenz zur Synthese vom vorübergehend *Congressane* genannten Diamantan motiviert werden. Zwei Jahre später gelang es Schleyer Diamantan zu synthetisieren [16], bevor auch dieses in Erdöl entdeckt wurde. In Folge gelang auch die Synthese von Triamantan [17] und einem Tetramantan-Isomer [18] durch Schleyer. Die künstliche Herstellung höherer Diamantoide scheiterte an der sprunghaft steigenden strukturellen Komplexität durch auftretende Isomere und der damit einhergehenden Vielzahl an Reaktionswegen und Zwischenprodukten.

J. E. Dahl et al. berichteten Anfang des Jahres 2003 über die erfolgreiche Isolierung



Abbildung 2.5: Diamantoide in kondensierter Form bei Raumtemperatur. *links* Adamantan, *mitte* Diamantan, *rechts* Triamantan.

höherer Diamantoide aus Erdöl [2]. Sie hatten nach dem im Folgenden dargestellten Schema Diamantcluster von Tetramantan bis Undecamantan extrahiert und diese nach Masse und einzelnen Isomeren getrennt. Bei Vakuumdestillation oberhalb 345°C bleiben die Diamantoid enthaltenden Fraktionen erhalten. Dazu wird die hohe thermische Stabilität der Diamantoide ausgenutzt. Durch Pyrolyse zwischen 400 und 450 °C werden alle nicht diamantoiden Verbindungen entfernt. Eine weitere Reinigung von Aromaten erfolgt durch Chromatographie an mit Silbernitrat imprägniertem Kieselgel. Im letzten Schritt werden die käfigförmigen Kohlenwasserstoffe durch Chromatographie an RP18 und Hypercarp-Phasen isoliert. Die gewonnenen Adamantologen werden umkristallisiert und anschließend spektroskopisch bzw. massenspektroskopisch analysiert[2]. Die Isolierung und Rekristallisation von Polymantanen bis Hexamantan ist inzwischen in Mengen von Milligramm möglich.

Neben dem hier schon genannten Auftreten von Diamantoiden in Rohöl wurden diese inzwischen auch in interstellarem Staub nachgewiesen [19, 20].

2.3 Eigenschaften und Anwendung

2.3.1 Eigenschaften

Bis 2003 war die Untersuchung der Diamantoide aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit fast ausschließlich auf Adamantan beschränkt. Mit der Möglichkeit Diamantoide aus Rohöl zu gewinnen und nach Massen und Isomeren zu trennen [2] folgte eine Vielzahl an Veröffentlichungen. Seitdem steht der Clusterphysik für grundlegende Untersuchungen eine Reihe perfekter Objekte zur Verfügung, an denen ohne die übliche Massenverteilung gemessen werden kann.

Einige aus der Struktur resultierende Eigenschaften der Diamantoide Adamantan bis Pentamantan und von Hexamantan finden sich zusammengefasst in Tabelle 2.1.

Diamantoide kondensieren bei Raumtemperatur zu makroskopischen van-der-Waals-gebundenen Molekülkristallen. Diamantoide kristallisieren, wie in Abbildung 2.5 zu sehen, dabei in unterschiedlicher Form, die stark von der Struktur, der Größe, aber auch dem Lösungsmittel abhängig ist. Adamantan, Diamantan und Triamantan liegen als weises Pulver mit verschiedener Körnigkeit vor, [1(2,3)4]-Pentamantan kristallisiert mit durchsichtiger, wachsartiger Konsistenz.

Die Dampfdruckkurven der Sublimation von Adamantan und Diamantan wurden von J.Reiser et al. [21] für den Bereich von 313-443 K (Adamantan) bzw. 332-423 K (Dia-

mantan) ermittelt. Mit den Beziehungen:

$$\ln P(kPa) = \frac{-9335,6}{T} + 65,206 - 15,349 \cdot \log T \quad (2.2)$$

$$\ln P(kPa) = \frac{-18981,3}{T} + 190,735 - 55,4418 \cdot \log T \quad (2.3)$$

und der Umrechnung in *mbar* ergibt sich bei Raumtemperatur für Adamantan ein Dampfdruck von 0,02 *mbar*. Für Diamantan erhält man $5,2^{-4}$ *mbar*. Betrachtet man zusätzlich den Dampfdruck von Cyclohexan, welches nach Gleichung 2.1 vorsichtig als Diamantoid nullter Ordnung betrachtet werden kann, so ergibt sich eine Verringerung um etwa drei Zehnerpotenzen je Ordnung.

Bei Untersuchungen zur größenabhängigen Entwicklung der Bandlücke zeigten Diamantoide eine Besonderheit. *Quantum-confinement*-Effekte führen bei Halbleiterclustern aus Germanium und Silizium mit steigender Clustergröße bis 7 nm zu einer Blauverschiebung der optischen Bandlücke [22, 23]. Diamantoide zeigen diesen Effekt nur bis zu einer Clustergröße von 1-2 nm [24, 25, 26]. Quantenmechanische Rechnungen begründen diese experimentellen Befunde mit den Oberflächenzuständen des niedrigsten unbesetzten Zustandes (LUMO), die ihre energetische Lage bei steigender Clustergröße kaum ändern [24]. Wie in Abbildung 2.6 zu sehen erwiesen sich diese Rechnungen als korrekt [26]. Während sich bei der mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) ermittelten unteren Bandkante (HOMO) eine deutliche Größen- und Strukturabhängigkeit zeigt, ändert sich die durch Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) aufgenommenen obere Bandkante (LUMO) nicht [24, 3].

Nanodiamanten weisen des Weiteren eine negative Elektronenaffinität auf [27, 28], eine Eigenschaft, die auch an wasserstoffpassivierten Diamantoberflächen beobachtet werden kann [29, 30].

Diamantoide zeichnen sich unter anderem durch eine sehr geringe Reaktivität aus und unterliegen nur schwacher Wechselwirkung untereinander [31]. Für potentielle Anwendungen sind gewisse Wechselwirkungen, wie zum Beispiel das Anhaften auf Oberflächen, jedoch erforderlich. Durch Modifikationen, wie Funktionalisierung, Substitution oder das Einschließen von Fremdatomen in den Käfig, ergeben sich neue Aggregate, die maßgeschneiderte Eigenschaften für spätere Anwendungen versprechen [32, 33]. Der Begriff der Funktionalisierung bezeichnet das Anfügen einer oder mehrerer funktioneller Gruppen anstelle von Wasserstoff an der Diamantoidoberfläche. Als Beispiel seien hier Thiolgruppen genannt, die es ermöglichen, selbstorganisierte Monolagen (engl. *Self-Assembling-Monolayer*, kurz *SAM*), aus Diamantoiden auf Edelmetalloberflächen zu generieren [27]. Abbildung 2.7 zeigt schematisch thiolisiertes [121]Tetramantan auf einer Goldoberfläche. Die Diamantoide werden über die Thiolgruppe von der Goldoberfläche chemisorbiert und die Cluster richten sich parallel zueinander mit einem Winkel von 30° zur Senkrechten der Goldoberfläche aus. Bei thiolisierten Diamantoiden zeigt auch die Anzahl und die Position der Thiolgruppen einen deutlichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Diamantoide. Landt zeigt dies in seiner Arbeit, welche die optischen und elektronischen Eigenschaften reiner Diamantoide und deren Beeinflussung durch verschiedene funktionelle Gruppen behandelt [6]. Bisher wurde bereits die selektive Funktionalisierung auch höherer Diamantoide sowie die Dotierung mit Sauerstoff experimentell umgesetzt [33, 32, 34, 35]. Das Einschließen von Fremdatomen in die Käfigstruktur, wie bereits an Fullerenen bekannt, wurde für die Diamantoid-Käfigstruktur theoretisch anhand von ab-initio Rechnungen untersucht [31, 36]. Nach

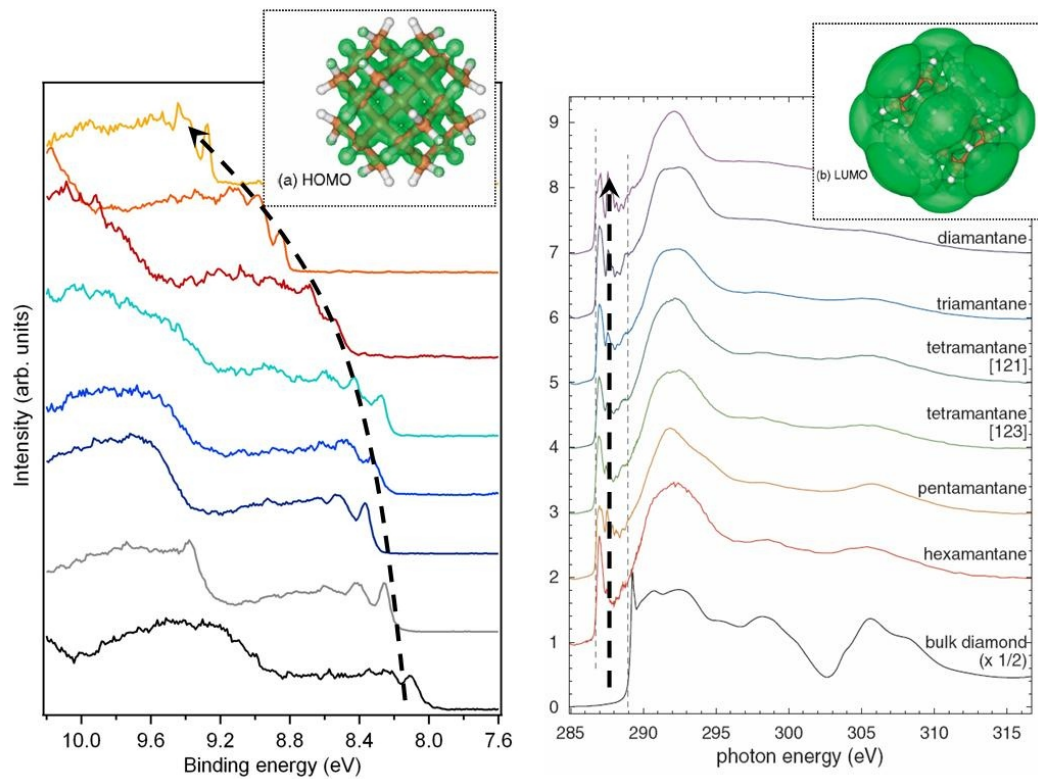


Abbildung 2.6: Entwicklung der Bandlücke bei zunehmender Clustergröße. *Linker Graph:* Photoemissionsspektrum (PES), die energetische Lage der Leitungsbandzustände weist eine deutliche Größen- und Strukturabhängigkeit auf[3]. *Rechter Graph:* Röntgenabsorption (XAS), die Valenzbandzustände ändern ihre energetische Lage nicht [24]. In den oberen Teilen der Abbildung ist die berechnete räumliche Lage des HOMO bzw. LUMO für $C_{29}H_{36}$ dargestellt [28].

Fokin *et al.* hängt der Ort der Funktionalisierung vom Reagent ab. Bromin lagert sich bevorzugt an zentralen Positionen an, dagegen ersetzen Nitroxylatome bzw. Photo-Oxidation die Wasserstoffatome [35]. Die Funktionalisierung erfolgt dabei immer nur an den tertiären Kohlenstoffatomen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit der positions-sensitiven Funktionalisierung von Diamantoiden. Zuerst werden spezifische Wasserstoffatome durch Bromin bzw. Nitroxyl ersetzt und im Folgenden diese Platzhalter gegen die eigentlich erforderliche funktionelle Gruppe ausgetauscht.

Makroskopischer Diamant weist, abgesehen von der mit 5.48 eV [37] recht großen Bandlücke, die Eigenschaften eines indirekten Halbleiters auf. Das bedeutet, dass die Absorption und Emission von Photonen nur unter Zuhilfenahme von Phononen, also Gitterschwingungen des Festkörperkristalls, möglich sind. Aktuelle Rechnungen lassen vermuten, dass die Bandstruktur bei van-der-Waals-gebundene Kristalle aus niederen Diamantoiden eine direkte Bandlücke aufweist [38]. Vor kurzem wurde für kristallines Adamantan, Diamantan und Triamantan Lumineszenz gezeigt [8]. In der Gasphase konnte für Adamantan, dem kleinsten Diamantoiden, vor kurzem Lumineszenz im tiefen UV-Spektralbereich gezeigt werden [7]. Ein ähnlicher Effekt ist von Siliziumnanopartikeln bekannt [39, 40], aber noch nicht vollständig verstanden [41, 42]. Clay *et al.* zeigten in ihrer Arbeit Lumineszenz von kondensierten Diamantoiden [8], wobei sich die von

ihnen gemessenen Spektren sowohl in der energetischen Lage als auch in der Struktur deutlich von den in dieser Arbeit gezeigten unterscheiden.

2.3.2 Anwendung

Aufgrund der Verfügbarkeit wurden bisher vor allem verschiedene Derivate und Funktionalisierungen von Adamantan und Diamantan auf ihre kommerzielle Verwendbarkeit vor allem im medizinischen Bereich untersucht. Eines der bekanntesten Anwendungsbeispiel für funktionalisierte Diamantoide ist Adamantadin (1-Aminoadamantan, $C_{10}H_{15}NH_2$). Es findet in der Pharmazie unter anderem als Medikament gegen Parkinson und Influenza Typ A Verwendung [43, 44]. Andere Diamantoid-Derivate zeigen Aktivitäten gegen HIV, neurologische Krankheiten und Lipid- sowie Cholesterinmangel [32]. Aufgrund ihrer Größe ist es Diamantoiden möglich, Zellbarrieren zu überwinden, womit ein Einsatz als Biomarker vorstellbar ist.

Eine indirekte Anwendung finden Diamantoide bei der Herkunftsanalyse von Rohölprouben. Diamantoid-Alkyle verschiedener Ordnung kommen in Rohöl natürlich vor und bilden über ihre Mengen- und Größenverteilungen eine Art Fingerabdruck, der charakteristisch für den Ort der Förderung ist [45]. Mithilfe der so genannten Methyl-Diamantoid-Indizes können des Weiteren Altersbestimmungen von Petroleum und Fossilien vorgenommen werden [32].

Über die bereits angesprochenen selbstorganisierten Monolagen könnten Diamantoide in elektronischen Bauelementen Verwendung finden. Aufgrund der negativen Elektronenaffinität, emittieren Monolagen aus thiolisiertem Diamantoiden auf Gold Elektronen mit einer schmalen Energie-Verteilung. Die emittierten Elektronen stammen hier aus dem Edelmetallträger, wobei der genaue Emissionsmechanismus z. Zt. noch untersucht wird [46]. Eine weitere Anwendung könnten Diamantoide aufgrund ihrer Elektronegativität als Feldemitter in der Displaytechnologie finden [47, 28, 27]. Auch an aus

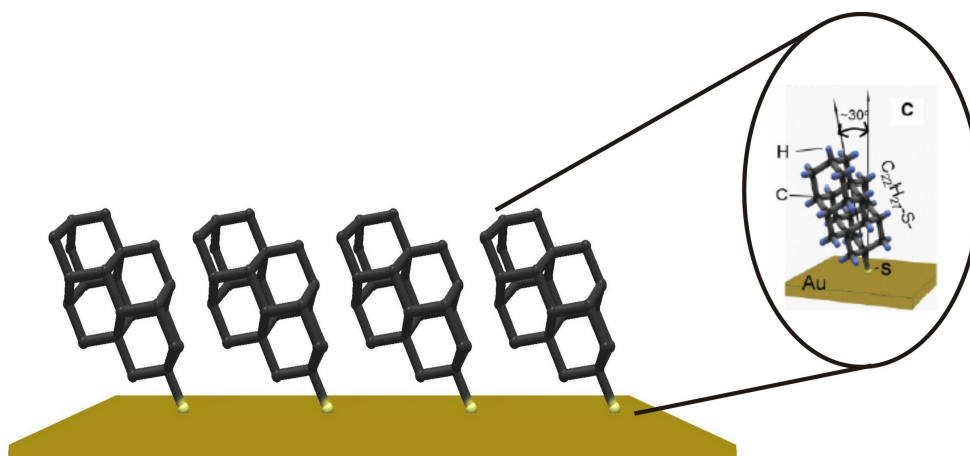


Abbildung 2.7: Mit Thiolgruppen funktionalisiertes Tetramantan bildet auf Gold- und Silberoberflächen selbstorganisierte Monolagen. Nach der Chemisorption der Thiolgruppe an der Edelmetalloberfläche richten sich die Diamantoide parallel zueinander und mit festem Winkel gegenüber der Senkrechten der Oberfläche aus. Die negative Elektronenaffinität des Diamantoids führt zum Absaugen von Elektronen aus dem Edelmetall der Emission mit schmalen Energieverteilung. Das Inset zeigt detailliert die Ausrichtung von thiolisiertem Tetramantan auf Gold [27].

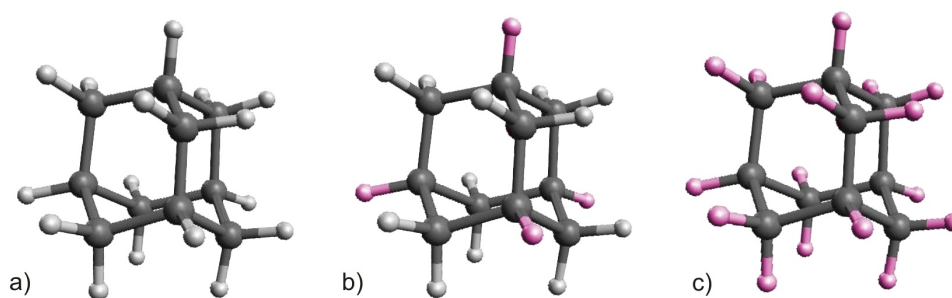


Abbildung 2.8: Strukturen der untersuchten Adamantanderivate: a) reines Adamantan b) Adamantan-D₄ mit vier Deuteriumatomen c) bei Adamantan-D₁₆ wurden alle Wasserstoffatome durch Deuterium substituiert: die Deuteriumatome sind rot hervorgehoben.

funktionalisierten Diamantoiden bestehenden Einzelmolekülkontakten als Schalter [32] oder Grundlage für optoelektronische Bauteile wird geforscht [48].

2.4 Untersuchte Proben

Von den in dieser Arbeit untersuchten Proben ist nur Adamantan kommerziell erhältlich. Dessen Synthese ist durch von Schleyers Methode bereits seit 1957 in größeren Mengen möglich. Das Adamantan für diese Arbeit wurde mit hoher Reinheit von 99⁺% über die Firma Sigma-Aldrich bezogen [49]. Dia- und Tria- sowie die verschiedenen Isomere von Tetra- und Pentamantan wurden uns durch unsere Kollaborationspartner, die Arbeitsgruppe von Jeremy Dahl (Molecular-Diamond-Technologies/ Universität Stanford) zur Verfügung gestellt. Diese Diamantoide wurden, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, aus Rohöl gewonnen, wobei Größen- und Strukturselektion mittels Flüssigchromatographie erfolgte [2]. Alle Proben wiesen eine Reinheit von mindestens 99% auf und wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie auf ihre Struktur geprüft.

Des Weiteren wurden zwei deuterierte Adamantanderivate in die Untersuchung miteinbezogen. Die teildeuterierte Adamantanprobe [1,3,5,7-²H₄]Adamantan, im Folgenden vereinfacht als Adamantan-D₄ bezeichnet, stammt aus der Kooperation mit der Gruppe um Prof. Peter R. Schreiner der Justus-Liebig-Universität in Giessen. Hier wurden die vier Wasserstoffatome, die einzeln an Kohlenstoffatome gebunden sind, durch Deuterium substituiert. Als Ausgangspunkt diente synthetisches Adamantan der Firma Sigma-Aldrich, bei dem schrittweise die entsprechenden Wasserstoffatome ausgetauscht wurden [50]. Adamantan-D₄ stand mit mindestens 95% Reinheit zur Verfügung. Die verbleibenden 5% setzten sich aus reinem Adamantan und teildeutertem Adamantan zusammen.

Das untersuchte vollständig deuterierte Adamantanderivat, im Folgenden Adamantan-D₁₆ genannt, enthält keinen Wasserstoff. Ausgehend von Adamantan-D₄ wurden hier auch die Wasserstoffatome substituiert, die paarweise an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (CH₂). Adamantan-D₁₆ wurde mit einer Reinheit von mindestens 98⁺% über die Dr. Ehrendorfer GmbH bezogen [51].

B.-S.	Diamondoid	Formel	Symmetrie	Masse[amu]	Volumenatome			Oberflächenatome		
					C	CH	CH ₂			
	Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	-	84,15	-	-	-	6		
*	Adamantan	C ₁₀ H ₁₆	T _d	136,23	-	4	6			
*	[1] Diamantan	C ₁₄ H ₂₀	D _{3d}	188,31	-	8	6			
*	[12] Triamantan	C ₁₈ H ₂₄	C _{2v}	240,39	1	10	7			
*	[121] Tetraamantan	C ₂₂ H ₂₈	C _{2h}	292,446	2	12	8			
*	[123] [1(2)3]		C ₂		2	12	8			
*			C _{3v}		3	10	9			
	Pentamantan	C ₂₅ H ₃₀	C _s	330,49	2	16	7			
	[1231] [1212]		C _{2v}		3	14	9			
*	[1213] [1234]		C ₁		3	14	9			
	Pentamantan	C ₂₆ H ₃₂	C ₂	344,542	3	14	9			
*	[12(1)3] [12(3)4]		C ₁		4	12	10			
			C _s		4	12	10			
*	[1(2,3)4] [12312]		T _d		6	8	12			
	Hexamantan	C ₂₆ H ₃₀	D _{3d}	342,56	2	18	6			

Tabelle 2.1: Eigenschaften einiger Diamantoid bis Pentamantan und von Cyclohexamantan. Die mit einem * gekennzeichneten Isomere wurden im Rahmen dieser Arbeit untersucht, die Spalte B.-S. gibt das Balaban-Schleyer-Präfix an. Als Volumenatome werden Kohlenstoffatome bezeichnet, bei denen keine Bindung mit Wasserstoff abgesättigt ist (C). Kohlenstoffatome in Bindung mit einem oder zwei Wasserstoffatomen werden als Oberflächenatome bezeichnet (CH) bzw. (CH₂).

Kapitel 3

Theoretische Betrachtungen

3.1 Eigenschaften von Clustern

Cluster bilden das Bindeglied zwischen makroskopischen Festkörpern und einzelnen Molekülen. Sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften sowohl von Festkörpern als auch von einzelnen Atomen. Obwohl Bindungslängen und -winkel dieser Kohlenstoffcluster mit Diamantstruktur weitgehend denen des Festkörperdiamanten entsprechen, sind sie zu klein, um die in der Festkörperphysik üblichen Modelle zu ihrer Beschreibung nutzen zu können. Andererseits stoßen auch die Theorien der Atom- bzw. Molekülphysik bei der Beschreibung von Clustern an ihre Grenzen. Daher ist es notwendig, sich der Methoden beider Gebiete zu bedienen. Zusätzlich bilden Cluster eigenständige, durch ihre Größe oder Oberfläche bestimmte, Merkmale aus. Und gerade das macht die Diamantcluster besonders interessant, da sie perfekt größen- und struktureselektierbar sind, wogegen andere neutrale Cluster meist nur in breiten Größenverteilungen verfügbar sind.

3.1.1 Elektronische Struktur von Clustern und Molekülen

Für Atome wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen an einem durch den Vektor \vec{r} definierten Ort über das Betragsquadrat der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ beschrieben [52]. Die Wellenfunktion ergibt sich wiederum als Lösung der Schrödingergleichung 3.1 mit dem Hamilton-Operator \hat{H} und dem Energieeigenwert E .

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t) \quad (3.1)$$

Analytisch lässt sich diese Gleichung jedoch nur für den einfachsten Fall, dass Einelektronenproblem des Wasserstoffatoms, exakt lösen. Die Berechnung von Mehrelektronensystemen kann aber oftmals durch verschiedene Näherungsverfahren wieder auf ein Einelektronenproblem zurückgeführt werden. Dabei werden die Wechselwirkungen des betrachteten Elektrons mit dem verbleibenden System so gemittelt, dass diese zum Zentralpotential $V(\vec{r}, t)$ zusammengefasst werden können. Mit der allgemeinen Form des Hamilton-Operators 3.2 ist die Schrödingergleichung damit in guter Näherung lösbar [53].

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}, t) \quad (3.2)$$

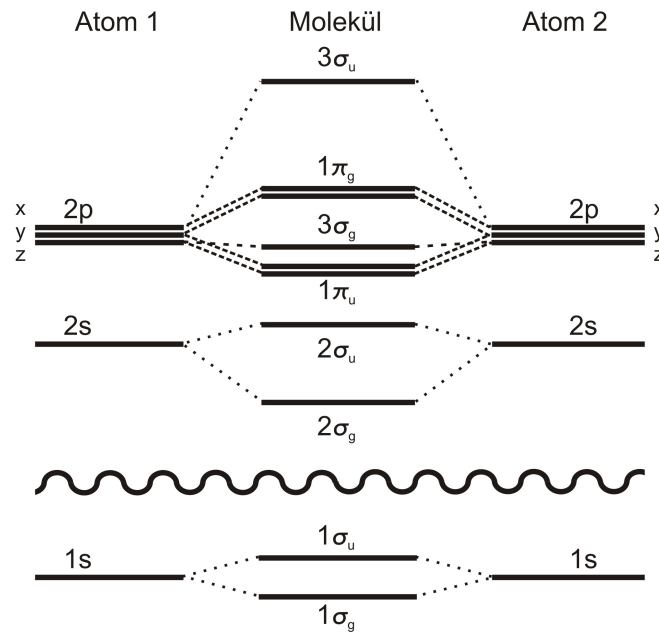


Abbildung 3.1: Ausbildung der Molekülorbitale aus atomaren Orbitalen am Beispiel eines zweiatomigen, homonuklearen Moleküls. Die Indizes σ und π bzw. g und u beschreiben weitere Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Orbitale, Darstellung nach [54].

Eine mögliche Näherung der elektronischen Struktur von homonuklearen Molekülen und Clustern ist die LCAO-Methode (*linear combination of atomic orbitals*). Die Elektronenwellenfunktionen werden dabei als Linearkombination geeigneter Wellenfunktionen der einzelnen Atome angesetzt. Durch Optimierung der Koeffizienten der Linearkombinationen werden die resultierenden Energieeigenwerte minimiert. Abbildung 3.1 soll die LCAO-Methode schematisch veranschaulichen. Dabei zeigt sich, dass jede Kombination der atomaren Niveaus zu einer Aufspaltung in zwei Molekülorbitale mit unterschiedlichen Energien führt. Es entstehen sowohl bindende als auch antibindende Molekülorbitale, wobei das bindende Orbital gegenüber den einzelnen Atomorbitalen energetisch abgesenkt ist. Die entstehenden Wellenfunktionen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Elektron zwischen den Atomrümpfen ist bei der antisymmetrischen Wellenfunktion Null, bei der symmetrischen ist sie größer Null. Die Molekülorbitale werden nach dem Pauli-Prinzip ihrer energetischen Reihenfolge mit den zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt. Entartete Molekülorbitale werden schrittweise einfach besetzt, wobei Anordnungen paralleler Spins nach der Hundschen Regel bevorzugt werden [55]. Als HOMO (*highest occupied molecular orbital*) wird das höchste noch besetzte Molekülorbital bezeichnet, wogegen das niedrigste unbesetzte Molekülorbital mit LUMO abgekürzt wird (*lowest unoccupied molecular orbital*).

Eine andere Herangehensweise zur Erklärung der elektronischen Struktur von Molekülen und Clustern ist die Hybridisierung von Atomorbitalen. Dabei werden aus der Überlagerung der atomaren Wellenfunktionen Hybridorbitale gebildet. Voraussetzung dafür ist, dass der Unterschied der Energiewerte der überlagernden Orbitale gering ist. Betrachtet man das 2s und 2p Orbital bei Kohlenstoff, ergibt sich eine Abweichung von ca. 4 eV für die Energieeigenwerte [56]. Dieser Unterschied kann durch eine äußere Störung, wie zum Beispiel durch das Hinzufügen eines Wasserstoffatoms, kompensiert werden. Das resultierende Hybridorbital entspricht der Linearkombination der beteiligten atomaren Orbitale.

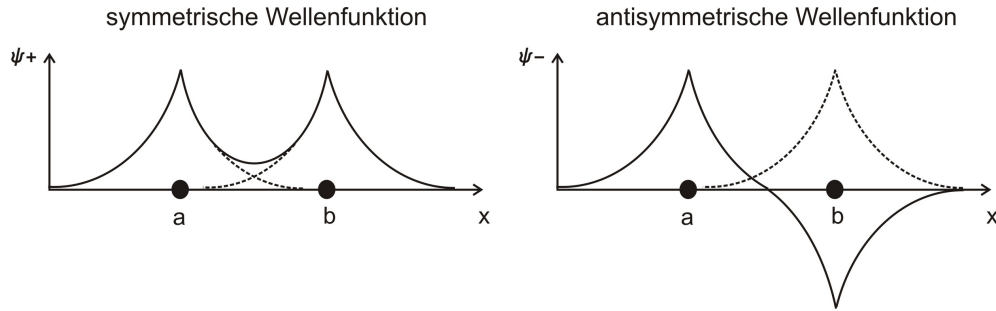


Abbildung 3.2: Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion. Für die antisymmetrische Wellenfunktion ψ_- ergibt sich zwischen den beiden Kernen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Null, das resultierende Molekülorbital ist antibindend. Für die symmetrische Wellenfunktion ψ_+ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer null, das resultierende Molekülorbital ist bindend.

3.1.2 Elektronische Bandstruktur von Festkörpern

Bei Festkörpern existieren, abgesehen von den Rumpfniveaus, keine diskreten Energieniveaus, wie bei Molekülen und Atomen. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt genannten Aufspaltung der Energieniveaus entstehen im Festkörper Abfolgen erlaubter und verbotener Energiebereiche, die so genannten Bänder. Die Bandstruktur eines Festkörpers kann wiederum in der LCAO-Näherung, jetzt jedoch für den Grenzfall eines ausgedehnten Festkörpers (auch *tight-binding approximation* genannt), beschrieben werden [57]. Die Entwicklung der elektronischen Zustände bis zum Festkörper ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Beim Übergang vom Atom zum zweiatomigen Molekül spalten sich die atomaren Niveaus auf. Hinzufügen des nächsten Atoms spaltet die Niveaus erneut auf. Für den Grenzfall des ausgedehnten Festkörpers mit $n \gtrsim 10^{23}$ Atomen ergeben sich für jedes Niveau eine Anzahl von Zuständen, die in der Größenordnung von n liegt. Es kann von einer quasikontinuierlichen Zustandsverteilung gesprochen werden und so genannte Bänder entstehen.

Die elektronische Struktur eines Festkörpers kann auch unter Annahme quasifreier Ladungsträger im Festkörper hergeleitet werden. Ladungsträger werden dabei durch so genannte Bloch-Wellen beschrieben, welche das periodische Potential des Kristalls enthalten. Diese Bloch-Wellen können sich ungehindert im Festkörper ausbreiten. Die periodischen Randbedingungen und die Periodizität des Gitterpotentials führen zu verbotenen Energiezuständen, die die Elektronen nicht annehmen können. Es entsteht also auch hier, wie bei der LCAO-Methode, eine elektronische Bandstruktur. Rumpfelektronen behalten jedoch ihren atomaren, stark lokalisierten Charakter in Molekül und Festkörper, da die Breite der elektronischen Bänder vom Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen abhängt. Betrachtet man als Beispiel die $1s$ -Wellenfunktion, ist deren räumliche Ausdehnung klein gegenüber der Gitterkonstante eines Festkörpers. Der Überlapp dieser Orbitale ist somit gering. Elektronen der energetisch höchsten Bändern können aufgrund des höheren Überlapps dagegen auch als delokalisiert bzw. quasifrei beschrieben werden [1].

Aus der Lage und der Besetzung der Bänder ergeben sich viele Eigenschaften des Festkörpers, wie Leitfähigkeit und optisches Verhalten. So entscheidet bei Isolatoren und Halbleitern der Bandabstand E_{gap} zwischen Valenz- und Leitungsband, d.h. dem

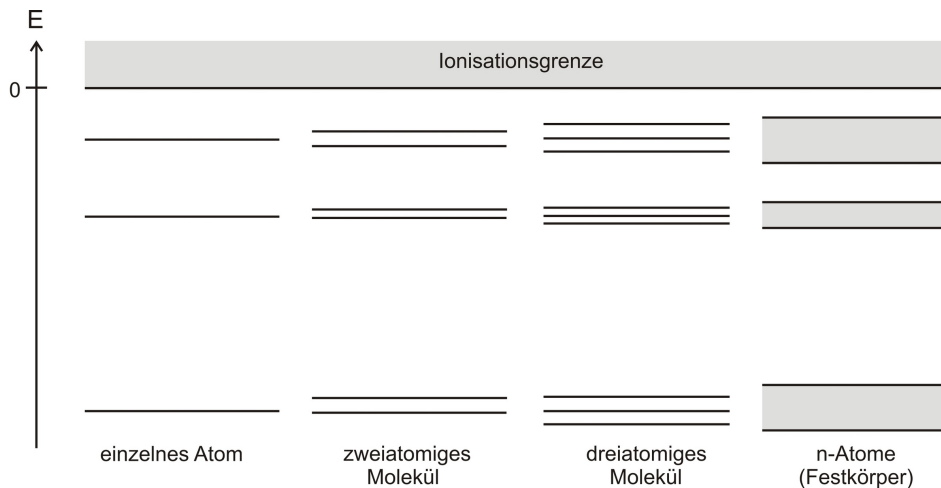


Abbildung 3.3: Darstellung der Entwicklung des Bändermodells im Festkörper. Im Grenzfalle des Festkörpers mit n Atomen liegen die ehemals diskreten Energieniveaus so dicht, dass kontinuierliche Bänder entstehen.

höchsten vollbesetzten und dem niedrigsten unbesetzten Band, über die elektrische Leitfähigkeit. Thermische Anregung reicht bei Halbleitern aus, einen Teil der Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuheben. Sowohl die angeregten Elektronen als auch die entstandenen Löcher können nun zum Stromfluss beitragen. Die Leitfähigkeit ist somit stark von der Temperatur abhängig. Für Isolatoren ist die Bandlücke zu groß, als dass durch thermische Anregung freie Elektronen zum Stromtransport zur Verfügung stehen könnten. Dagegen erklärt sich die gute Leitfähigkeit von Metallen durch die partielle Besetzung des obersten Bandes [57], es sind also immer freie Elektronen vorhanden.

Als Elementhalbleiter werden typischerweise die Vertreter der vierten Hauptgruppe Silizium und Germanium genannt. In der Form von Diamant kann auch Kohlenstoff zu den Gruppe-IV-Halbleitern gezählt werden. Diamant gehört dann zu den so genannten *wide band gap*-Halbleitern mit einer Bandlücke von $E_{gap}=5.48\text{ eV}$ [37]. Zum Vergleich: die Energielücken für Silizium und Germanium betragen $E_{gap}=1.17\text{ eV}$ beziehungsweise $E_{gap}=0.76\text{ eV}$ [1].

3.1.3 Quantum Confinement

Aufgrund der geringen Abmessungen von Clustern gibt es ein weiteres wichtiges Modell, das Modell des *quantum confinement*. Dieses findet speziell bei Halbleiterclustern Anwendung. Es beschreibt die Änderungen der elektronischen Struktur eines Systems durch die räumliche Verkleinerung in mindestens einer Dimension. Bekannte Beispiele aus der Festkörperphysik sind so genannte Quantentöpfe und Quantenpunkte. An Abbildung 3.4 soll die grundlegende Idee gezeigt werden. Liegt die Größe eines Clusters in der Größenordnung der De-Broglie-Wellenlänge der Ladungsträger, können die ehemals quasifreien Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband als Teilchen im Potentialtopf beschrieben werden. Die Variation der Clustergröße ändert die Energie der Ladungsträger in Abhängigkeit vom Clusterdurchmesser.

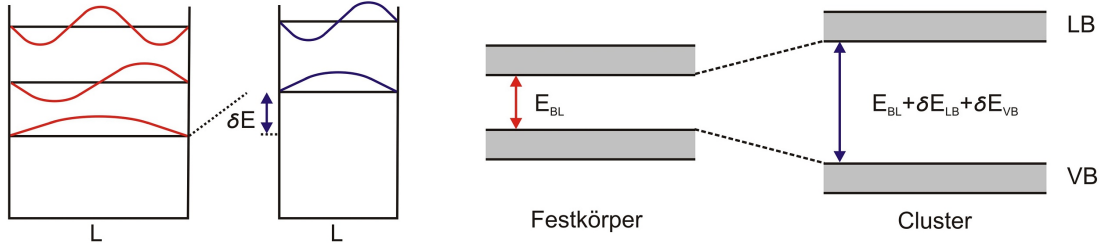


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen Durchmesser L und Bandlücke E_{BL} eines Halbleiterclusters. Für kleine Strukturen im Nanometer-Bereich öffnet sich die Bandlücke als Konsequenz des *quantum confinement*. δE_{LB} und δE_{VB} beschreiben die Verschiebung des Leitungs- bzw. Valenzbandes relativ zum makroskopischen Festkörper.

Für ein freies Teilchen der effektiven Masse m^* , welches im Kristall in einer Dimension durch Potentialbarrieren im Abstand L eingeschränkt ist, ergeben sich für den Wellenvektor der Bloch-Welle in z -Richtung diskrete Werte $k_{zn} = \frac{n\pi}{L}$, $n = 1, 2, 3$. Die Energie des Grundzustands ist nun gegenüber dem Fall der freien Bewegung um δE erhöht (siehe Abbildung 3.4 links).

$$\delta E = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m^*} = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} \right) \left(\frac{\pi^2}{L^2} \right) \quad (3.3)$$

δE ist hierbei umgekehrt proportional zu m^* und L^2 [58]. Je geringer also der Durchmesser, umso größer sind die Auswirkungen auf die Energie der Zustände. Genau diese Anhebung der Grundzustandsenergie um δE bezeichnet man als *quantum confinement*. Durch die räumliche Einschränkung vergrößert sich nach der Heisenbergschen Unschärferelation die Impulsunschärfe und somit auch die Grundzustandsenergie [1]. *Quantum confinement*-Effekte haben besonders Auswirkungen auf die Bandlücke eines Halbleiterclusters. Für Silizium-Cluster wurde dies bereits genau untersucht [23, 59, 60]. Diamantoiden zeigen im Bezug auf das *Quantum-confinement* ein besonderes Verhalten. Wie in 2.3.1 beschrieben, variiert bei Diamantoiden nur die energetische Lage des HOMO in Abhängigkeit ihrer Größe. Die Lage des LUMO bleibt dagegen nahezu unverändert [3, 24, 28].

3.2 Absorption und Lumineszenz

Unter Lumineszenz versteht man im Allgemeinen das Relaxieren eines zuvor angeregten elektronischen Zustands unter Abgabe eines Photons. Die Anregung kann dabei durch verschiedene Quellen erfolgen, nach denen die verschiedenen Arten der Lumineszenz benannt werden. Als Beispiel sei hier die auch in dieser Arbeit betrachtete, Photolumineszenz genannt, bei der der angeregte elektronische Zustand durch Absorption von mindestens einem Photon erreicht wird. Weitere Beispiele sind die Chemolumineszenz (Anregung durch chemische Reaktion), die Elektrolumineszenz (Anregung durch elektrischen Strom) und die Röntgenlumineszenz (Anregung durch Röntgenstrahlung). Die Lebensdauer der angeregten Zustände variiert, abhängig von Zusammensetzung und Struktur der betrachteten Probe, in weiten Bereichen. Benannt nach dem Material, bei dem die Lumineszenz beobachtet wurde, dem Mineral Fluorit und dem Element

Phosphor, entwickelten sich historisch daraus die Bezeichnungen der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz. Fluoreszenz steht im Allgemeinen für eine sehr kurze Lebensdauer der angeregten Zustände im Nanosekundenbereich und Phosphoreszenz für eine wesentlich längere Lebensdauer von μs und mehr.

3.2.1 Absorption und Emission im Zwei-Niveau-System

Das Zwei-Niveau-System bietet sich als einfaches Modell an, um Anregungs- und Relaxationsvorgänge in Atomen, Molekülen und Clustern zu erläutern. Dabei wird das Termschema soweit reduziert, dass nur noch die zwei zu betrachtende Niveaus verbleiben. Es handelt sich um eine semiklassische Betrachtungsweise, d.h. das Elektron wird quantenmechanisch beschrieben, während die elektromagnetischen Felder als schwach angenommen und damit klassisch betrachtet werden. Das Modell eignet sich in guter Näherung auch für Mehr-Niveau-Systeme, sofern nur der erste angeregte Zustand erreicht wird und höhere angeregte Zustände durch ausreichend hohen energetischen Abstand nicht relevant sind.

Eine Berechnung der Absorption ist damit über die zeitabhängige Störungstheorie möglich, wie sie sich ausführlich in der Literatur findet [55]. Die zeitabhängige Störungstheorie ist gültig, wenn die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischem Feld und Molekül gering ist und als Störung des quantenmechanischen Systems aufgefasst werden kann. Die Änderung des elektromagnetischen Feldes wird dabei als gering gegenüber der Zeit angenommen. Nach dieser Störung kann der Hamilton-Operator entwickelt werden. Das Lösen der Schrödingergleichung führt dann zum Koeffizienten B_{12} (3.4) für die Absorption, welcher vom Übergangsdipolmoment p_{12} abhängt. B_{12} wurde 1916 von Einstein eingeführt [61] und wird deshalb als Einsteinkoeffizient für die Absorption bezeichnet.

$$B_{12} = \frac{4\pi^2}{3\hbar} |\vec{p}_{12}|^2 \quad (3.4)$$

Umgekehrt ergibt sich für die spontane Emission der Koeffizient A_{21} (3.6). Auch dieser wurde zum ersten Mal von Einstein eingeführt [61] und wird entsprechend Einsteinkoeffizient für die spontane Emission genannt.

$$A_{21} = \frac{4\omega_{21}^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} |\vec{p}_{21}|^2 \quad (3.5)$$

Die Koeffizienten B_{12} und A_{21} geben die jeweilige Rate für den Übergang zwischen den Zuständen an. Für beide gilt; wird das Übergangsdipolmoment p_{12} und damit die Übergangswahrscheinlichkeit Null, kann kein Übergang stattfinden und der jeweilige Koeffizient ist entsprechend Null. Der Vollständigkeit halber sei hier auch noch der dritten Einsteinkoeffizient B_{21} genannt. Dieser gibt die Übergangsrate für die induzierte Emission zwischen zwei elektronischen Zuständen an, welche für diese Arbeit nicht relevant ist.

Vergleicht man semiklassische und klassische Übergangswahrscheinlichkeiten für ein Zwei-Niveau-System [62], führt dies zur Oszillatorstärke f (Glg. 3.6) des jeweiligen Übergangs.

$$f = \frac{2m_e\omega}{\hbar e^2} |\vec{p}_{ij}|^2 \quad (3.6)$$

Diese beschreibt dimensionslos die charakteristische Stärke eines Übergangs zwischen elektronischen Zuständen, welcher unter Absorption oder Emission erfolgt und ist abhängig von der Teilchenmasse m und der einstrahlenden Frequenz ω .

3.2.2 Lebensdauer angeregter Zustände

Die Lebensdauer eines angeregten Zustands wird durch die zeitliche Entwicklung der Besetzungszahl N für diesen Zustand bestimmt. Diese resultiert aus der Anzahl der aus dem Grundzustand angeregten Elektronen abzüglich der aus dem angeregten Zustand relaxierten Elektronen. Ist σ der effektive Absorptionsquerschnitt, N_0 die Besetzungszahl des Grundzustands und $S(t)$ die Anzahl der angeregten Elektronen je Zeitintervall, ergibt sich Gleichung 3.7 als Beschreibung der zeitlichen Entwicklung [62].

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} + S(t)\sigma N_0 \quad (3.7)$$

Unter der Voraussetzung, dass der angeregte Zustand wesentlich geringer besetzt ist als der Grundzustand, kann die induzierte Emission wie in Gleichung 3.7 vernachlässigt werden. Die in Gleichung 3.7 gezeigte Entwicklung unterscheidet dabei nicht zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Zerfällen. Daher ist es sinnvoll die Übergangsrate k entsprechend dem Reziproken der Lebensdauer τ zu betrachten. Diese ist die Summe der Raten für strahlende (r) und nicht-strahlende (nr) Übergänge [63].

$$\frac{1}{\tau} = k = k_r + k_{nr} \quad (3.8)$$

Die Rate nicht-strahlender Übergänge k_{nr} steigt in molekularen Systemen für abnehmende Energiedifferenz zwischen den Zuständen stark an [64]. Eine Stoßwechselwirkung und die daraus resultierende Fluoreszenzlöschung der Teilchen soll hier vernachlässigt werden, da die Stosswahrscheinlichkeit von Molekülen und Clustern im Vakuum sehr gering ist. Setzt man k gleich der Absorptionsrate, kann über die Übergangsraten wie in Gleichung 3.9 gezeigt die Lumineszenz-Quantenausbeute Q ausgedrückt werden. Diese ist definiert als das Verhältnis von absorbierten zu emittierten Photonen und in der Regel kleiner als Eins.

$$Q = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = \frac{1}{1 + \frac{k_{nr}}{k_r}} \quad (3.9)$$

Mit $\tau_r = \frac{1}{k_r}$ für die Lebensdauer der strahlenden Übergänge kann die Lumineszenz-Quantenausbeute auch wie folgt geschrieben werden.

$$Q = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (3.10)$$

Dieser Zusammenhang lässt sich auch über eine Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten herleiten. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P(f \leftarrow i)$ zwischen zwei Zuständen, hier als i (initial) und f (final) bezeichnet, ist umgekehrt proportional zur Lebensdauer τ_i des Anfangszustands. Dies ist in Gleichung 3.11 für den Fall gezeigt, dass nur genau ein Endzustand existiert. Im Allgemeinen existieren jedoch mehrere mögliche Endzustände f_j . Die Übergangswahrscheinlichkeit P ist dann die Summe der einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten $P_j(f_j \leftarrow i)$ wie in Gleichung 3.12 dargestellt.

$$\tau_i^{-1} = P(f \leftarrow i) \quad (3.11)$$

$$\tau_i^{-1} = \sum_{j=1}^n P_j(f_j \leftarrow i) \quad (3.12)$$

Zerfällt der angeregte Zustand strahlend, d.h. unter Emission eines Photons, kann aus dem zeitlichen Abklingen der Lumineszenzintensität auf die Lebensdauer des Zustandes geschlossen werden. Für den einfachsten Fall nur eines möglichen strahlenden Übergangs ergibt sich ein exponentieller Abfall der Lumineszenzintensität $I(t)$ nach Abschalten der Anregung, entsprechend Gleichung 3.13. Dabei steht I_0 für die Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt des Abschaltens der Anregung und τ_0 für die Lebensdauer des einzigen strahlenden Übergangs.

$$I(t) = I_0 \cdot e^{\frac{-t}{\tau_0}} \quad (3.13)$$

Diese Zerfallsgleichung gilt nur, wenn die Rate der nicht-strahlenden Prozesse über die Zeit konstant ist und keine nichtlinearen Effekte vorliegen. In diesem Fall ergibt sich für δ -Anregung (gepulste Anregung) und nach Abschalten einer kontinuierlichen Anregung die gleiche Zerfallskurve. Es ist zu beachten, dass die so gemessene Lebensdauer τ_0 nicht der tatsächlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes entspricht. Diese ergibt sich, wie bereits an Gleichung 3.10 gezeigt, erst unter Berücksichtigung möglicher nicht-strahlender Übergänge oder über die Quantenausbeute. Die Quantenausbeute wird nur Eins, wenn keine nicht-strahlenden Übergänge stattfinden. Auch kann die Lebensdauer der strahlenden Übergänge aus dem angeregten Zustand die Lebensdauer des angeregten Zustands nicht übersteigen. Daraus folgt für die Lebensdauer der nicht-strahlenden Prozesse, dass diese auf kürzeren Zeitskalen stattfinden müssen.

Liegen keine nicht-linearen Effekte vor, so entspricht die experimentell bestimmte Abklingkurve $I'(t)$ der Faltung $I_0(t)$ aus der normierten Anregungsfunktion $F(t)$ und der eigentlichen Lumineszenz-Abklingkurve $I(t)$ [64]. Ist die Anregungsfunktion bekannt, kann eine Bestimmung der Lebensdauer der strahlenden Übergänge durch Lösen des Integrals in Gleichung (3.14) ermittelt werden. In den meisten Fällen ist $F(t)$ jedoch nur ungenau bestimmt und das Integral muss numerisch ermittelt werden. Mögliche Verfahren zur Entfaltung werden in Abschnitt 5.1 dargestellt.

$$I'(t) = \int_0^t F(t') I(t' - t) dt \quad (3.14)$$

3.2.3 Vibration und Rotation

Aufgrund der inneren Freiheitsgrade können Moleküle im Gegensatz zu einzelnen Atomen zum Schwingen und Rotieren angeregt werden. Die Schwingung erfolgt dabei als periodische Bewegung um die Gleichgewichtslage. Da die mit der Lumineszenz verknüpften elektronische Übergänge in Molekülen und Clustern oft mit einer Geometrieänderung verbunden sind, folgt aus einem solchen Übergang meist auch eine Änderung der Gleichgewichtslage und damit des Schwingungs- bzw. Rotationszustands. Ein einfaches Vibrationsmodell stellt das so genannte Hantel-Modell dar. Es beschreibt ein zweiatomiges Molekül, in dem die beiden Atome aufgrund elastischer Bindung gegeneinander schwingen können. In diesem Modell kann die resultierende Schwingung näherungsweise als harmonischer Oszillator betrachtet werden [56]. Die Schwingungsenergie für die verschiedenen Schwingungsquantenzahlen n lautet dann in guter Näherung

$$E_\nu = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) . \quad (3.15)$$

Für den Schwingungs-Grundzustand gilt $n = 0$. Aus der reduzierten Masse m_r und der Kraftkonstante k folgt die Eigenfrequenz ω des Systems.

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (3.16)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.15 ergibt sich die Nullpunktschwingung E_0 .

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad (3.17)$$

Ein Problem dieses Modells ist das zugrunde liegende harmonische Potential. Eine starke Annäherung der beiden Atome könnte im Modell zu einer gegenseitigen Durchdringung führen. Einen besseren Ansatz bietet die Verwendung eines Morsepotentials nach Gleichung 3.18. Zum Vergleich sind in Abbildung 3.5 Morsepotential und das Potential des harmonischen Oszillators gegenübergestellt. Für das Morsepotential ergibt sich eine Abstoßung kurzer Reichweite bei starker Annäherung, eine Potentialmulde im Bereich des Gleichgewichtsabstands und eine schwächer werdende Bindung für größer werdende Atomabstände. Die Potentialkurve strebt im Unendlichen gegen einen Grenzwert. Dies führt bei ausreichend hoher Schwingungsanregung zur Dissoziation des Moleküls. Das Morsepotential stellt dabei einen empirischen Ansatz dar.

$$V = E_{dis} \left(1 - e^{a(R-R_e)}\right)^2 \quad (3.18)$$

Ein Maß für die Schwingungsenergie des harmonischen Oszillators stellt die Variable a dar.

$$a = \omega_e \sqrt{\frac{m_r}{2E_{dis}}} \quad (3.19)$$

Dabei ist m_r die reduzierte Masse. Betrachtet man das Morsepotentials in der Nähe des Minimums, also für niedrige Schwingungsquanten, bietet der harmonischen Oszillator wie in Abbildung 3.5 dargestellt, eine gute Näherung. Höher angeregte Schwingungen lassen sich dagegen nur durch die Schrödingergleichung für den anharmonischen Oszillator unter Verwendung des Morsepotentials bzw. verfeinerter Ansätze berechnen. Es ergeben sich die Energie-Eigenwerte nach Gleichung 3.20. Diese hängen dann von höheren Ordnungen des Terms $(\nu + \frac{1}{2})$ ab.

$$E_\nu = \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_e \hbar\omega_e \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 + O\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^3 \quad (3.20)$$

Dabei stellt

$$x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4E_{dis}} \quad (3.21)$$

die Anharmonizitätskonstante dar. Sie ist von der Frequenz des harmonischen Oszillators und der Dissoziationsenergie abhängig.

Das reine Vibrationsspektrum der Molekülschwingungen liegt meist im infraroten Spektralbereich. Aus diesem lassen sich Rückschlüsse über Bindungslängen und -winkel sowie Massen und Ladungen der schwingenden Atome ziehen. Entsprechend den Bewegungen der Atome zueinander wird in Streck-, Scher-, Biege-, Dreh- und Wiegeschwingungen unterschieden.

Neben Vibrationszuständen existieren auch noch Rotationszustände. Mögliche Rotationszustände sind dabei, wie schon die Vibrationsmoden, stark von den Symmetrieeigenschaften des Moleküls abhängig. Das Spektrum von reinen Rotationsübergängen

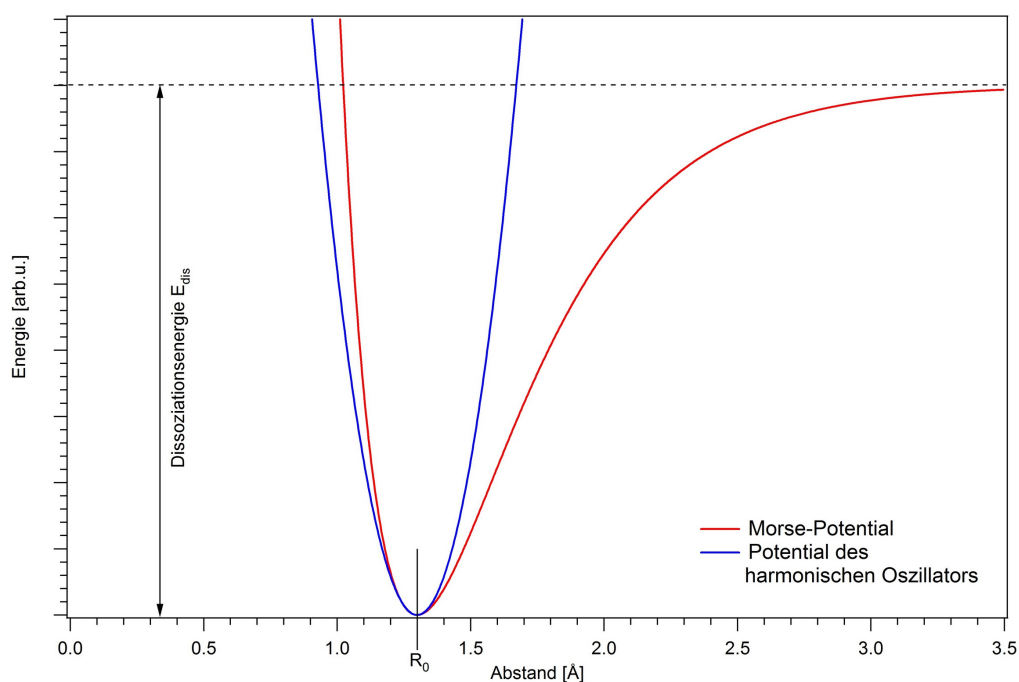


Abbildung 3.5: Vergleich des Morsepotentials mit dem Potential eines harmonischen Oszillators. Eine Übereinstimmung beider Potentiale findet sich nur in unmittelbarer Umgebung der Gleichgewichtslage R_0 . Für größer werdende Abstände strebt das Morsepotential gegen den Wert der Dissoziationsenergie.

liegt im Fern-Infrarot. Rotationsübergänge treten in der Regel gekoppelt an Vibrationsübergänge auf, da sich mit dem Vibrationszustand im Allgemeinen auch die Gleichgewichtslage und damit der Drehmoment des Moleküls bzw. Clusters ändern. Dies führt zu einer Überlagerung der Spektren und es ergeben sich Banden-Spektren. Linien einzelner Rotationsübergänge lassen sich für große Moleküle mittels höchstauflösender, dopplerfreier Spektroskopiemethoden messen. Da die vorliegende Arbeit keine Untersuchung von Rotationsübergängen beinhaltet, sei für weiterführende Informationen an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [55].

3.2.4 Franck-Condon-Prinzip

Das Franck-Condon-Prinzip beschreibt die Intensitätsverteilung vibronischer Übergänge in Absorptions- und Emissionsspektren.

Das Prinzip basiert auf der Born-Oppenheimer-Näherung und hat als Grundlage die Überlegung, dass ein Wechsel von Elektronen zwischen verschiedenen Zuständen schneller stattfindet, als die Änderung des Kernabstands während des Zustandswechsels. Zum Vergleich, die Kernschwingungsperiode liegt im Bereich von 10^{-13} s wogegen ein Zustandswechsel für Elektronen im Bereich von 10^{-15} s stattfindet. Dieser Unterschied resultiert aus der gegenüber dem Kern wesentlich geringeren Masse von Elektronen.

Quantenmechanisch kann man sich dem Franck-Condon-Prinzip wie folgt nähern. Mit den Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ und $|\psi'\rangle$ für den Grund- bzw. angeregten Zustand und dem Übergangsoperator $\mu = e \cdot \vec{r}$ wird die Wahrscheinlichkeit P eines elektronischen

Übergangs in Bra-Ket-Notation nach Gleichung 3.22 dargestellt.

$$P = \langle \psi | \mu | \psi' \rangle \quad (3.22)$$

Unter Vernachlässigung des Spins kann die Wellenfunktion ψ näherungsweise als Produkt der vibronischen und der elektronischen Wellenfunktionen ψ_v bzw. ψ_e betrachtet werden [65]. \vec{r}_i steht in Gleichung 3.23 für die Koordinaten der Elektronen, \vec{R}_j für die der Kerne.

$$\psi = \psi_e(\vec{r}_i) \psi_v(\vec{R}_j) \quad (3.23)$$

Eingesetzt in Gleichung 3.22 kann man die Gleichung der Übergangswahrscheinlichkeit P wie folgt umformen.

$$P = \langle \psi'_e \psi'_v | \mu | \psi_e \psi_v \rangle \quad (3.24)$$

$$(3.25)$$

$$= \langle \psi'_e \psi'_v | \mu_e + \mu_k | \psi_e \psi_v \rangle \quad (3.26)$$

$$= \langle \psi'_e \psi'_v | \mu_e | \psi_e \psi_v \rangle + \langle \psi'_e \psi'_v | \mu_k | \psi_e \psi_v \rangle \quad (3.27)$$

$$= \underbrace{\langle \psi'_v | \psi_v \rangle}_{\text{Überlappintegral}} \cdot \underbrace{\langle \psi'_e | \mu_e | \psi_e \rangle}_{\text{Dipolauswahlregel}} + \underbrace{\langle \psi'_e | \mu_k | \psi_e \rangle}_{=0} \langle \psi'_v | \psi_v \rangle \quad (3.28)$$

Die hier vorgenommene Vereinfachung

$$\langle \psi'_e \psi'_v | \mu_k | \psi_e \psi_v \rangle \approx \langle \psi'_v | \psi_v \rangle \langle \psi'_e | \mu_k | \psi_e \rangle \quad (3.29)$$

gilt nur, wenn das Skalarprodukt $\langle \psi'_e | \mu_e | \psi_e \rangle$ ausschließlich von den Koordinaten der Elektronen abhängig ist und keine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten aufweist. Darin spiegelt sich die grundlegende Näherung des Franck-Condon-Prinzips wider. Aufgrund der Orthogonalität der Elektronenwellenfunktionen verschiedener Zustände zueinander, ergibt der zweite Summand in Gleichung 3.28 Null. Im Ergebnis entspricht die Übergangswahrscheinlichkeit P dem Produkt aus Überlappintegral und Dipolauswahlregel. Aus dem Franck-Condon-Prinzip lassen sich demnach Aussagen über die Wahrscheinlichkeit vibronischer Übergänge zwischen zwei elektronischen Zuständen ableiten. Diese Wahrscheinlichkeiten werden durch die quantenmechanischen Auswahlregeln beeinflusst, nach denen Übergänge zwischen elektronischen Zuständen verboten sein können. Bildet man das Betragsquadrat der Übergangswahrscheinlichkeit P , erhält man die Intensität I des Übergangs, wobei das Betragsquadrat des Überlappintegrals als Franck-Condon-Faktor bezeichnet wird. Für verbotene Übergänge ergibt das Betragsquadrat der Dipolauswahlregel Null.

$$I = |P|^2 \quad (3.30)$$

$$= |\langle \psi'_v | \psi_v \rangle \cdot \langle \psi'_e | \mu_e | \psi_e \rangle|^2 \quad (3.31)$$

$$= \underbrace{|\langle \psi'_v | \psi_v \rangle|^2}_{\text{Franck-Condon-Faktor}} \cdot \underbrace{|\langle \psi'_e | \mu_e | \psi_e \rangle|^2}_{\text{falls verboten}=0} \quad (3.32)$$

Abbildung 3.6 veranschaulicht das Franck-Condon-Prinzip. In allen drei Teilbildern ist der elektronische Übergang erlaubt. Es ist zu erkennen, dass die Intensität der vibronischen Übergänge stark davon abhängt, inwiefern die Gleichgewichtsabstände der Atomkerne übereinstimmen. Ist der Gleichgewichtsabstand für beide Zustände gleich, ist das Überlappintegral für S_{0-0}^2 maximal und der Frank-Condon-Faktor für diesen Übergang

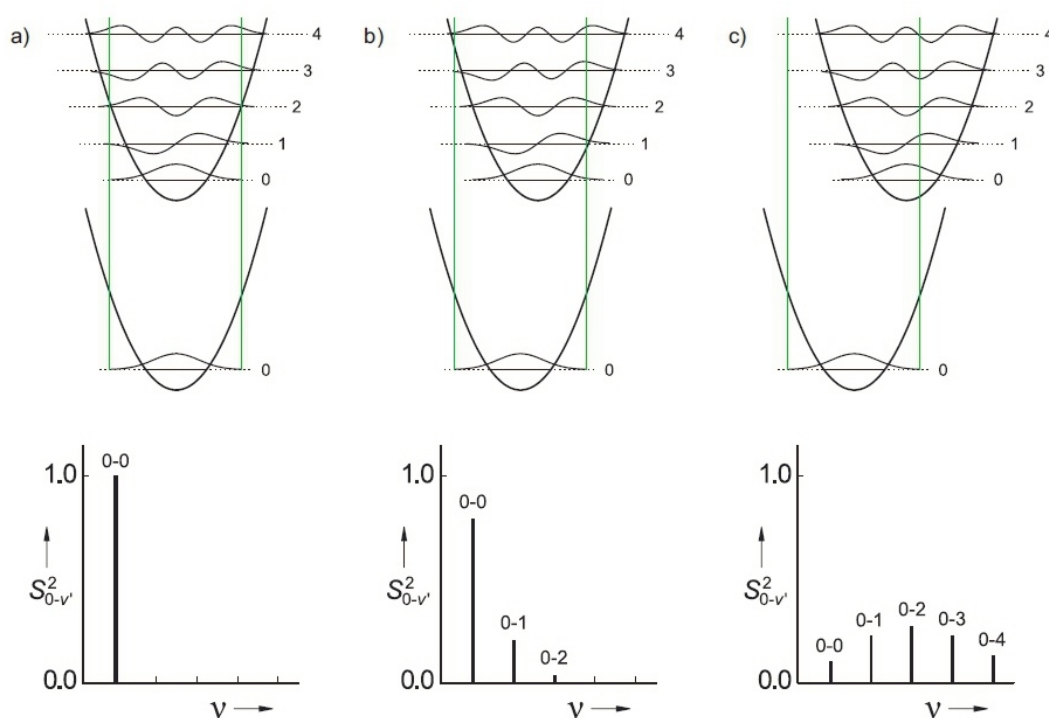


Abbildung 3.6: Darstellung des Franck-Condon-Prinzips. Gezeigt werden die Potentialkurven für ein zweiatomiges Molekül sowie Eigenwerte und Eigenfunktionen $\chi(R)$ der Schwingungszustände. a) zeigt den Fall, dass die Gleichgewichtsabstände der Atomkerne R_e in Grund- und angeregtem Zustand gleich sind. In b) und c) weisen die Gleichgewichtsabstände leichte bzw. starke Abweichungen zueinander auf. Darunter sind schematisch die Quadrate der Überlappungsintegrale $S_{0-v'}^2$ der einzelnen vibronischen Übergänge aufgeführt. Aus [66]

wird Eins. Für die anderen vibronischen Übergänge dieser Darstellung verschwindet das Überlappintegral aufgrund der Symmetrien der zugehörigen Eigenfunktionen. Damit werden die dazu gehörigen Franck-Condon-Faktoren ebenfalls null. Ändern sich, wie in Abbildung 3.6b) und c) dargestellt, die Gleichgewichtsabstände zwischen den Zuständen, liegen die Eigenfunktionen der beiden elektronischen Zustände nicht mehr symmetrisch übereinander und das Überlappintegral wird auch für die anderen vibronischen Übergänge ungleich null. Die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren sind in den unteren Diagrammen dargestellt.

Die Bedeutung des Franck-Condon-Prinzips für die Spektroskopie zeigt sich in Abbildung 3.7. Aus der Struktur des Absorptions- und des Lumineszenzspektrums lassen sich Rückschlüsse auf die beteiligten Vibrationsübergänge ziehen. Die dargestellten einzelnen Linien treten dabei nur bei Messungen in der Gasphase auf. Die veränderte Form durch inhomogene Linienverbreiterung in Flüssigkeiten oder Festkörpern ist durch die gestrichelten Linien angedeutet.

3.2.5 Symmetrien

Um den Aufbau kleiner und mittlerer Moleküle zu klassifizieren, kann man die Struktur durch so genannte Symmetrieeoperatoren beschreiben. Unter Zuhilfenahme der mathematischen Gruppentheorie lassen sich über die Symmetrieeigenschaften der Moleküle

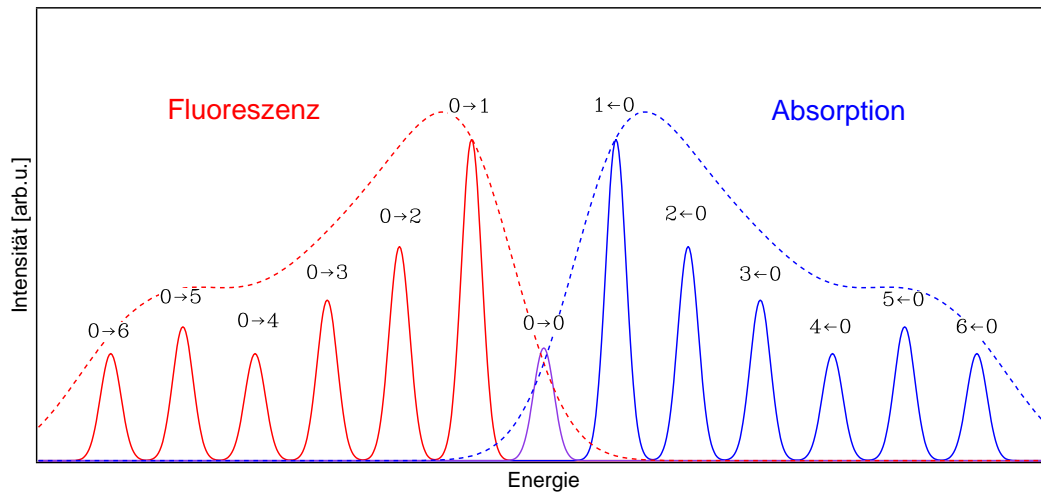


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Absorptions- und Lumineszenzspektren mit dem Franck-Condon-Prinzip. Die Symmetrie resultiert hier aus der gleichen Potentialform für den angeregten und den Grundzustand. Die Intensität der einzelnen Linien ist proportional zu den Frank-Condon-Faktoren des jeweiligen $S_{v'-v''}^2$ -Übergangs. Die Energien des (0-0)-Übergangs zwischen den niedrigsten vibronischen Zuständen sind für Absorption und Lumineszenz gleich. Während die einzelnen Linien nur bei Messungen in der Gasphase auftreten, zeigen die gestrichelten Linien die Form des Spektrums bei inhomogener Linienverbreiterung in Flüssigkeiten bzw. Festkörpern.

Rückschlüsse auf deren Eigenschaften, wie z. B. die Auswahlregeln bezüglich elektronischer Übergänge, ziehen. Im folgenden Abschnitt sollen zuerst die grundlegenden Symmetrioperationen kurz dargestellt werden, um danach zu zeigen, dass diese zu so genannten Punktgruppen zusammengefasst werden können. Über die Einführung von irreduziblen Darstellungen lassen sich für die verschiedenen Punktgruppen Charaktertafeln erstellen. Am Beispiel einer solchen Charaktertafel soll im letzten Teil des Abschnitts der Symmetriebezug der Auswahlregeln gezeigt werden.

Symmetrioperationen

Die Symmetrioperationen stellen eine lineare Transformation eines Moleküls im Raum dar. Die Idee dahinter ist es, äquivalente Atome durch die Anwendung der Symmetrioperationen ineinander zu überführen. Dabei darf sich die resultierende Geometrie des Moleküls nicht von der Ausgangslage unterscheiden. Es sind insgesamt acht Symmetrioperationen in fünf Gruppen definiert:

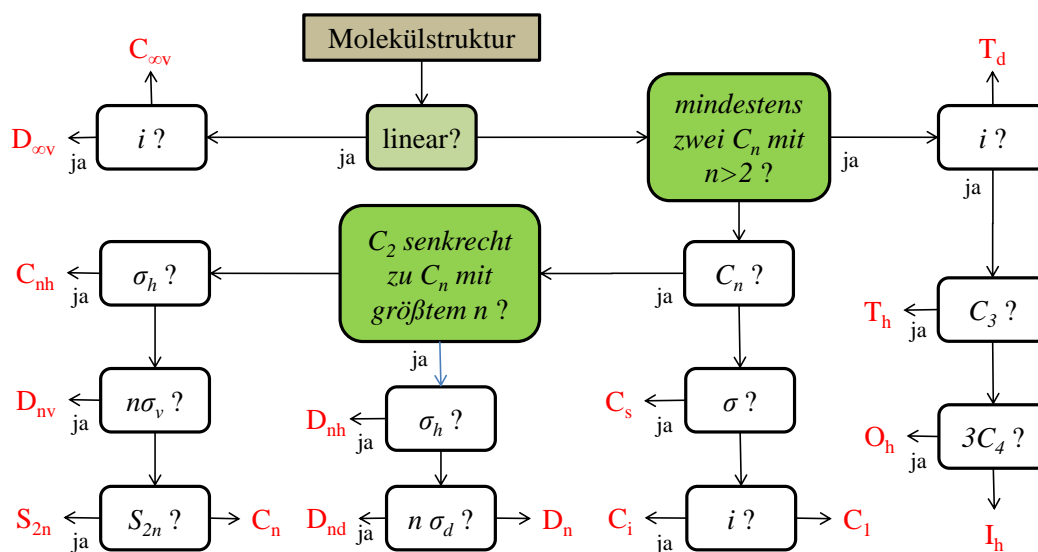
- \hat{E} Identität: Stellt die Überführung des Moleküls in sich selbst ohne Operator dar und kann auch als Drehung um 360° betrachtet werden.
- \hat{C}_n Drehung bezüglich einer Symmetrieachse: Die Drehung erfolgt dabei um den Winkel $2\pi/n$ für ganzzahlige n . \hat{C}_n^a steht für die a -fache Anwendung der Drehung. Bei $a = n$ gilt $\hat{C}_n^a = \hat{E}$.
- $\hat{\sigma}$ Allgemeine Spiegelung an einer Ebene: Eine doppelte Anwendung der Spiegelung entspricht dabei immer der Identität, also $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$.

- $\hat{\sigma}_v$ Spiegelung an einer vertikalen Ebene, welche die Hauptsymmetrieachse enthält.
- $\hat{\sigma}_d$ Spiegelung an einer vertikalen Ebene, welche die beiden senkrecht zur Hauptsymmetrieachse stehenden Symmetrieachsen halbiert. Diese kann auch als Spezialfall von $\hat{\sigma}_v$ betrachtet werden.
- $\hat{\sigma}_h$ Spiegelung an einer horizontalen Ebene, die senkrecht auf der Hauptsymmetrieachse steht.
- \hat{i} Inversion: Diese entspricht einer Punktspiegelung am Koordinatenursprung.
- \hat{S}_n Drehspiegelung: Dies entspricht der Kombination aus Drehung \hat{C}_n und Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Rotationsachse $\hat{\sigma}_h$. Es gilt: $\hat{S}_n = \hat{S}_n \hat{C}_n = \hat{C}_n \hat{S}_n$, $\hat{S}_2 = \hat{i}$, $\hat{i} \hat{C}_2 = \hat{\sigma}_h$ und $\hat{i} \hat{\sigma}_h = \hat{C}_2$.

Punktgruppen

Durch die mathematische Gruppentheorie ist es möglich, die im vorigen Abschnitt genannten Symmetrieeoperationen zu Gruppen zusammenzufassen. Dabei bilden Symmetrieeoperationen nur dann eine Gruppe, wenn Sie den folgenden Axiomen genügen:

- Wenn die Operationen A und B zur selben Gruppe gehören, dann gilt für $A \cdot B = C$, dass C ebenfalls eine Operation (ein Element) der selben Gruppe ist. Dabei kann $A \cdot B \neq B \cdot A$ sein (dies entspricht einer nicht-abelschen Gruppe).
- Eine der Operationen in der Gruppe ist die Identitätsoperation E (*die Eins*). $A \cdot E = E \cdot A = A$.
- Die Inverse (Reziproke) jeder Operation ist auch eine Operation der Gruppe:



Wenn A zur Gruppe gehört, dann ist A^{-1} ebenfalls eine Operation der Gruppe. Es gilt: $A \cdot A^{-1} = A^{-1} \cdot A = E$.

- Die Multiplikation der Operationen ist assoziativ: $A \cdot B \cdot C = (A \cdot B) \cdot C = A \cdot (B \cdot C)$.

Der Name Punktgruppe resultiert aus dem Umstand, dass bei allen genannten Symmetrieeoperationen mindestens ein invarianter Raumpunkt erhalten bleibt. Die Einteilung der folgenden Punktgruppen geht auf Schönflies zurück [67] und wird daher als Schönflies-Nomenklatur bezeichnet. Anhand dieser Einteilung können die Symmetrieeigenschaften eines Moleküls eindeutig zugeordnet werden. Ein Struktogramm zur Bestimmung der Molekülsymmetrie ist in Abbildung 3.8 gezeigt.

- **Gruppen mit niedriger Symmetrie**

- C_1 : Diese Gruppe enthält alle Moleküle, denen außer der Identität keine andere Symmetrieeoperation zugewiesen werden kann.
- C_i : Diese Gruppe enthält alle Moleküle, denen nur die Inversion \hat{i} als Symmetrieeoperation zugewiesen werden kann.
- C_s : Die Gruppe beinhaltet Moleküle mit nur einer Spiegelebene. Die dazugehörige Symmetrieeoperation ist $\hat{\sigma}$.

- **Lineare Gruppen**

- $C_{\infty n}$: Diese Gruppe enthält alle linearen Moleküle ohne Inversionszentrum.
- $D_{\infty h}$: Diese Gruppe enthält alle linearen Moleküle mit Inversionszentrum.

- **Drehgruppen**

- C_n : Diese Gruppe enthält alle Moleküle, deren Symmetrie auf die Rotation um den Winkel $2\pi/n$ auf eine Achse beschränkt ist.
- C_{nh} : Die Symmetrieeoperationen für die Moleküle diese Gruppe sind die Drehung um $2\pi/n$ und die Spiegelung an einer Ebene senkrecht zur Rotationsachse $\hat{\sigma}_h$.
- C_{nv} : Die Symmetrieeoperationen für die Moleküle diese Gruppe sind die Drehung um $2\pi/n$ und die n-fache Spiegelung an einer Ebene parallel zur Rotationsachse $\hat{\sigma}_v$.

- **Drehspiegelgruppen S**

- S_n : Diese Gruppe enthält alle Moleküle, deren Symmetrie auf die Drehspiegelung S_n beschränkt ist. Da $S_2 = C_i$ und für ungerade n gilt $S_n = C_{nh}$, werden diese nicht zur Drehspiegelgruppe gezählt!

- **Diedergruppen D**

- D_n : Diese Gruppe enthält alle Moleküle mit genau einer \hat{C}_n Achse senkrecht zur Hauptsymmetrieachse.
- D_{nh} entspricht der Gruppe D_n , erweitert um eine Spiegelebene senkrecht zur Hauptachse $\hat{\sigma}_h$.
- D_{nd} entspricht der Gruppe D_n , erweitert um n Spiegelebenen parallel zur Hauptachse $\hat{\sigma}_d$.

• Tetraedergruppe **T**

- **T** entspricht der Gruppe der echten Tetraederrotationen, also \hat{E} , $4\hat{C}_3$ und $4\hat{C}_3^2$ mit Achsen von den Ecken zur Flächenmitte sowie $3\hat{C}_2$ mit Achsen von Seitenmitte zu Seitenmitte. Es ergeben sich insgesamt 12 Symmetrieelemente.
- **T_d** entspricht der Gruppe T , erweitert um Ebenenspiegelungen (Multiplikation mit $\hat{\sigma}_d$). Damit ergeben sich 24 Symmetrieelemente.
- **T_h** entspricht der Gruppe T , erweitert um Drehspiegelungen (Multiplikation mit \hat{i}). Es ergeben sich auch hier 24 Symmetrieelemente.

• Octaedergruppe **O**

- **O** entspricht der Gruppe der echten Würfelrotationen, also \hat{E} und $8\hat{C}_3$ mit Achsen entsprechend der Würfeldiagonalen, $3\hat{C}_2$ und $6\hat{C}_4$ mit Achsen von Flächenmitte zu Flächenmitte sowie $6\hat{C}_2'$ mit Achsen von Seitenmitte zu Seitenmitte. Es ergeben sich insgesamt 24 Symmetrieelemente.
- **O_h** entspricht der Gruppe O erweitert um Drehspiegelungen (Multiplikation mit \hat{i}). Es ergeben sich insgesamt 48 Symmetrieelemente.

• Ikosaedergruppe **I**

- Die Ikosaedergruppe umfasst den Ikosaeder, den Dodekaeder sowie den abgestumpften Ikosaeder. Es ergeben sich bis zu 120 Symmetrieelemente, weshalb im Hinblick auf eine vollständige Aufzählung der Symmetrieelemente, an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen wird [52].

Irreduzible Darstellung

In der Atomphysik kann im Allgemeinen die 3-dimensionale Rotationsgruppe ($O(3)$) genutzt werden, um auf Eigenschaften, wie zum Beispiel das Drehimpulsverhalten der Atome, zu schließen. Für mehratomige Moleküle ist dies nicht mehr möglich, da die Freiheitsgrade der Rotationen hier beschränkt sind. An deren Stelle treten die Symmetrieelemente der Punktgruppen. Während bei zweiatomigen Molekülen die elektronischen Zustände noch aus einer Projektion der Kugelflächenfunktionen auf die Symmetrieachse bestimmt werden können, funktioniert dies schon bei dreiatomigen Molekülen nicht mehr ohne weiteres [52]. Hier helfen die Symmetriegruppen dabei, die komplexen

Symbol	Entartung	Symmetrie	Index		Symmetriebezug				
A	1	+ für \hat{C}_n			\hat{i}	$\hat{\sigma}_h$	\hat{C}_2'	\hat{C}_2''	$\hat{\sigma}_v$
B	1	– für \hat{C}_n	g,u	unten	+, –	+, –	+, –	–	–
E	2		l, //	oben					
T	3		1,2	unten					
G	4		3	unten					
H	5		3	unten			keine		–

Tabelle 3.1: Nomenklatur der irreduziblen Repräsentationen nach Mulliken. Dabei steht \hat{C}_n für die Rotation um die Hauptsymmetrieachse, \hat{C}_n' und \hat{C}_n'' bezeichnen die Rotation um eine bzw. zwei senkrecht zur Hauptsymmetrieachse angeordnete zweizählige Rotationsachsen. Nach [52]

C_{2v}	$1E$	$1C_2$	$1\sigma_v(xz)$	$1\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

Tabelle 3.2: Aufbau einer Charaktertafel am Beispiel C_{2v} . In der linken oberen Ecke findet sich die Bezeichnung der Punktgruppe nach Schönflies. Rechts neben der Punktgruppenbezeichnung sind zunächst die Klassen der Symmetrieeoperationen R benannt. Die blau hervorgehobene Eins davor steht beispielhaft für die Anzahl der Operationen je Klasse. Für den Wert Eins wird sie normalerweise weggelassen. In der Zelle $h = 4$ gibt h die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen entsprechend der Ordnung für die Punktgruppe an. Am Anfang der darunter liegenden Zeilen findet sich die jeweilige Symmetrierasse Γ_i , also die Bezeichnungen der irreduziblen Darstellungen. In den Spalten daneben werden deren Charaktere $\chi_i(R)$ für die einzelnen Symmetrieeoperationen angegeben. Die vorletzte Spalte gibt an wie die kartesischen Koordinaten x, y, z und Rotationen R_i sowie die linearen Funktionen dieser Koordinaten durch die Symmetrieeoperationen beeinflusst werden. Der Entartungsgrad des jeweiligen Mulliken wird durch die erste Spalte der Identität E dargestellt [68].

Verhältnisse übersichtlicher zu machen.

In der Atomphysik stellen die Drehimpulszustände $|LM\rangle$ eine irreduzible Darstellung der $O(3)$ -Drehgruppe dar. Vergleichbar damit lässt sich nun auch jede Punktgruppe durch einen Satz irreduzibler Repräsentationen Γ_i darstellen. Die dazugehörige Nomenklatur stammt von Mulliken und ist in Tabelle 3.1 dargestellt. Wie aus der Atomphysik bekannt, werden Gesamtzustände mit großen Buchstaben benannt. Orbitale werden durch kleine Buchstaben bezeichnet und Vibrationszustände meist durch Kleinbuchstaben charakterisiert. Die Eigenschaft der Entartung ergibt sich aus der Möglichkeit die Symmetrieeigenschaften durch unterschiedliche Anordnungen im Raum zu erhalten. Die aus der Atomphysik bekannten Bezeichnungen nach dem Schema ^{2S+1}L werden durch die Buchstaben und Indizes ersetzt. Die Indizierung der Multiplizität bleibt dabei erhalten. Betrachtet man zum Beispiel die Bezeichnung $^3A_{1g}$, steht die 3 vor dem Buchstaben für einen Triplettzustand. A steht für einen einfach entarteten Zustand, der rotationssymmetrisch gegenüber der Drehung um die Symmetriehauptachse ist. Die Eins im tiefer gestellten Index steht für die Rotationssymmetrie gegenüber einer Drehung um eine senkrecht auf der Hauptsymmetrieachse stehenden Achse. Das g im Index zeigt, dass der Zustand inversionsinvariant ist. Zusammengenommen ist $^3A_{1g}$ die Bezeichnung für einen hochsymmetrischen Triplettzustand.

Die aus den Symmetrieeoperationen resultierenden Eigenschaften der Mulliken genannten irreduziblen Darstellungen lassen sich mit Hilfe der Gruppentheorie in Charaktertafeln zusammenfassen. Der Aufbau einer solchen Charaktertafel findet sich am Beispiel der Punktgruppe C_{2v} in Tabelle 3.2. In der linken oberen Ecke findet sich die Bezeichnung der Punktgruppe nach Schönflies, darunter die Bezeichnungen der irreduziblen Repräsentationen Γ_i (Mulliken), auch Symmetrierassen genannt [68]. Rechts neben der Punktgruppenbezeichnung sind die Klassen R der Symmetrieeoperationen benannt. Obwohl für den Wert Eins normalerweise weggelassen, steht blau hervorgehoben vor der jeweiligen Symmetrieeoperation beispielhaft die Anzahl der Operationen je Klasse. In der Zelle $h = 4$ gibt h die Gesamtzahl der Symmetrieeoperationen entsprechend deren Ordnung der Punktgruppe an. In den Spalten daneben werden die Charaktere $\chi_i(R)$ der irreduziblen Darstellung angegeben. Die vorletzte Spalte gibt an wie die kartesischen Koordinaten x, y, z und Rotationen R_i sowie die linearen Funktionen dieser Koordina-

ten durch die Symmetrioperationen beeinflusst werden. Der Grad der Entartung des jeweiligen Mulliken kann in der ersten Spalte der Identität E abgelesen werden.

Symmetriebezug der Auswahlregeln

Mithilfe der im letzten Abschnitt vorgestellten Charaktertafeln lässt sich unter anderem ermitteln, ob ein elektronischer Übergang zwischen zwei Zuständen erlaubt ist. Es lassen sich also für die jeweilige Punktgruppe Auswahlregeln der Absorption bzw. Emission herleiten. Diese sind nicht allgemein gültig, sondern gelten nur für die jeweilige Punktgruppe.

Als Beispiel soll für Triamantan (C_{2v}) geprüft werden, ob der elektronische Übergang von A_1 nach B_1 möglich ist. Dazu betrachten wir zunächst die Übergangswahrscheinlichkeit P in Gleichung 3.33 mit dem elektrischen Dipoloperator $\mu = e \cdot \vec{r}$.

$$P = \langle \psi | \mu | \psi' \rangle \quad (3.33)$$

Ein Übergang zwischen den beiden Zuständen ψ und ψ' ist nur möglich für den Fall, dass der Übergangsdipoloperator μ und damit die Übergangswahrscheinlichkeit ungleich Null ist. Mit Hilfe der Symmetrieregeln lässt sich nun herauszufinden, ob das der Gleichung 3.33 entsprechende Integral 3.34 verschwindet.

$$P = \int \psi \mu \psi' d\tau \quad (3.34)$$

Die entscheidende Idee dahinter ist, dass der Wert eines solchen Integrals unter den Symmetrioperationen des Moleküls invariant sein muss [68]. Der Wert des Integrals darf also nicht von der Orientierung des Moleküls im Raum abhängen und jede Symmetrioperation muss das Integral wieder auf sich selbst abbilden, d.h. nach Anwendung der Symmetrioperationen muss sich der gleiche Wert ergeben. Da sich das Volumenelement $d\tau$ durch Symmetrioperationen nicht ändern kann, kann das Integral nur von Null verschieden sein, wenn auch der Integrand invariant ist. Dies lässt sich nach dem folgenden Schema prüfen, dessen Ergebnis in Tabelle 3.3 dargestellt ist:

- 1. Feststellen der Symmetrierassen für ψ , ψ' und μ und Notieren der einzelnen Charaktere anhand der Charaktertafel. Ist dabei, wie bei den meisten Molekülen bzw. Clustern, keine totale Rotationssymmetrie gegeben, so weist der Dipoloperator eine Richtungsabhängigkeit auf und muss komponentenweise betrachtet werden. (Für Triamantan mit C_{2v} -Symmetrie kann die Charaktertafel nach Tabelle 3.2 genutzt werden und es ergibt sich bei komponentenweiser Betrachtung der obere Teil von Tabelle 3.3).
- 2. Anwenden der Symmetrioperationen durch spaltenweise Multiplikation der Werte, die Ergebnisse werden als weitere Zeile aufgetragen.
- 3. Spannt das Ergebniss für mindestens eine Komponente eine Basis der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung der betrachteten Punktgruppe (hier A_1) auf, so ist das Integral von Null verschieden.

	x-Komponente				y-Komponente				z-Komponente			
	E	C_2	σ_v	σ'_v	E	C_2	σ_v	σ'_v	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\psi = A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
μ	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	1	1
$\psi' = B_1$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
$\psi\mu\psi'$	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1
	$\cong A_1$				$\cong A_2$				$\cong B_1$			

Tabelle 3.3: Das Rechenschema für den elektronischen Übergang von A_1 nach B_1 . Das Ergebnis für $\psi\mu\psi'$ ist in der letzten Zeile dargestellt. Es zeigt, dass nur für die x-Komponente eine Basis der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung A_1 der betrachteten Punktgruppe C_{2v} aufgespannt wird. Das bedeutet, dass der Übergang dipolerlaubt und in Richtung der x-Komponente polarisiert ist.

Im hier gezeigten Beispiel werden ψ und ψ' durch A_1 bzw. B_1 dargestellt. In der vorletzten Spalte der Charaktertafel 3.2 ist abzulesen, dass die x, y und z-Komponenten von μ den Symmetrierassen von B_1 , B_2 und A_1 entsprechen.

Nach Tabelle 3.3 wird nur für den Fall der x-Komponente die Basis der totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung (A_1) der C_{2v} -Symmetrie aufgespannt. Der Übergang $A_1 \rightarrow B_1$ ist demnach erlaubt. Die Rechnung zeigt weiter, dass nur dann eine Wechselwirkung stattfinden kann, wenn der elektrische Feldvektor der absorbierten oder emittierten Strahlung parallel zur x-Richtung liegt. Der Übergang ist in x-Richtung polarisiert.

3.2.6 Jahn-Teller-Effekt

Im Abschnitt 3.2.5 wurde gezeigt, wie sich anhand der Symmetrieeigenschaften Auswahlregeln für elektronische Übergänge bestimmen lassen. Diese Herleitung setzt voraus, dass Geometrie und damit die Symmetrie des betrachteten Moleküls für Anfangs- und Endzustand gleich sind.

Bereits 1937 behandelten Hermann Arthur Jahn und Edward Teller den später nach Ihnen benannten Jahn-Teller-Effekt [69]. Demnach ist jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem elektronisch entarteten Zustand instabil und verzerrt unter Aufhebung der Entartung zu einem Molekül niedrigerer Symmetrie und geringerer Energie. Man kann den Jahn-Teller-Effekt an Molekülen mit gleichseitiger Oktaedergeometrie O_h erläutern [52]. In Verbindung mit Metallatomen, die mehrere d -Elektronen aufweisen, kann sich der Jahn-Teller-Effekt hier in Form einer Stauchung oder Streckung bemerkbar machen. Betrachten wir als Beispiel den Komplex $Cu(H_2O)_6^{2+}$, ergeben sich aus den Eigenfunk-

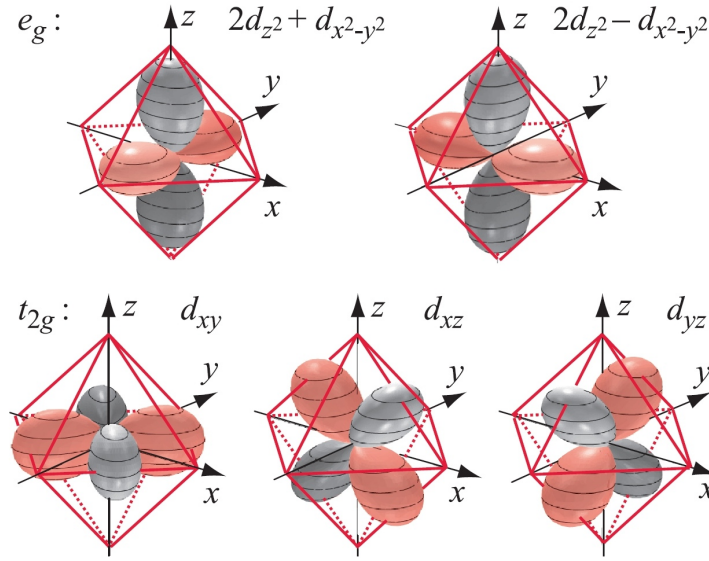


Abbildung 3.9: Winkelanteil der fünf d -Orbitale in der an die O_h -Symmetrie angepassten Darstellung. Aus [52]

tionen des Bahndrehimpulses mit den Quantenzahlen L und M fünf d -Orbitale [52].

$$t_{2g} : d_{xz} = \frac{xz}{r^2} \quad (3.35)$$

$$d_{xy} = \frac{xy}{r^2} \quad (3.36)$$

$$d_{yz} = \frac{yz}{r^2} \quad (3.37)$$

$$d_{z^2} = \frac{1}{2r^2}(3z^2 - r^2) \quad (3.38)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{x^2 - y^2}{r^2} \quad (3.39)$$

Alternativ können (3.38) und (3.39) für die Oktaeder-Symmetrie angepasst zusammengefasst werden [52].

$$e_g : 2d_{z^2} + d_{x^2-y^2}/\sqrt{5} \quad (3.40)$$

$$2d_{z^2} - d_{x^2-y^2}/\sqrt{5} \quad (3.41)$$

Es ergeben sich drei t_{2g} und zwei e_g -Orbitale, wie in Abbildung 3.9. Alle fünf Orbitale haben eine kleeblattartige Struktur, sind jedoch unterschiedlich ausgerichtet. Die e_g -Orbitale sind zu den Liganden in den Ecken des Oktaeders ausgerichtet, dagegen zeigen die t_{2g} -Orbitale auf die Kanten des von den Liganden aufgespannten Oktaeders. Nimmt man an, dass die Liganden Anionen sind, spalten die im isotropen $O(3)$ -Raum entarteten fünf d -Niveaus auf in drei tiefer liegende t_{2g} und zwei energetisch höher liegende e_g -Niveaus.

Sind wie im Fall eines Cu^{2+} -Ions neun $3d$ -Elektronen auf die Orbitale zu verteilen, bleiben für das energetisch höher gelegenen zweifach entartete e_g -Orbital nur drei Elektronen. Damit ergibt sich eine Elektronenloch. Für die Spinausrichtung existieren zwei energetisch äquivalente Varianten ($\uparrow\downarrow + \uparrow$ und $\uparrow + \uparrow\downarrow$) für die Suborbitale. In

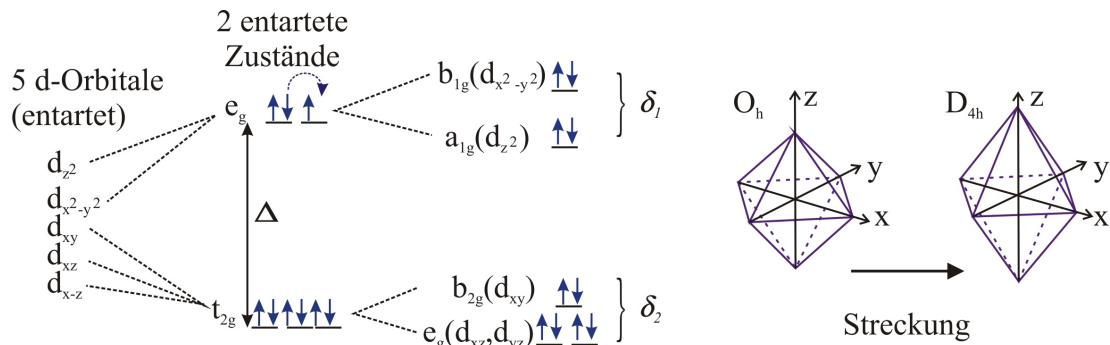


Abbildung 3.10: Jahn-Teller-Effekt am Beispiel eines $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplex. Klassisch nach der O_h -Gruppe aufgefüllt, ergäbe sich die linke Spin-Verteilung. Die Pfeile stehen dabei für die jeweilige Spinorientierung. Die drei Elektronen in den e_g -Orbitalen lassen sich bei gleicher Energie in zwei verschiedenen Varianten anordnen, was durch den gestrichelten Pfeil dargestellt wird. Deshalb kommt es zur Jahn-Teller-Aufspaltung in Form einer Stauchung bzw. Streckung des Oktaeders und gleichzeitiger Symmetrierniedrigung von O_h nach D_{4h} . Nach [52].

Abwesenheit eines geeigneten Wechselwirkungspotential spalten, der Störungstheorie folgend[52], solche Zustände auf. Im beschriebenen Fall geht die O_h -Symmetrie durch Streckung oder Stauchung in D_{4h} über. Dabei korrelieren die e_g -Orbitale mit a_{1g} und b_{1g} und die t_{2g} -Orbitale mit b_{2g} und zwei entarteten aus der D_{4h} -Symmetrie resultierenden e_g -Orbitalen. Die in Abbildung 3.10 gezeigte Streckung ergibt sich, wenn das a_{1g} um δ_1 unter b_{1g} liegt und e_g um δ_2 unter b_{2g} . Dabei gilt, dass der energetische Unterschied zwischen den t_{2g} und den e_g -Orbitalen deutlich größer ist als δ_1 und δ_2 . Eine Stauchung ergibt sich für die umgekehrte Anordnung der Orbitale.

Der Jahn-Teller-Effekt tritt nicht nur bei Metallkomplexen auf. Auch Kohlenstoffcluster wie C_{60} zeigen diesen Effekt in angeregten Zuständen [70]. Für Adamantan zeigten Patzer et al. [71] das Auftreten des Jahn-Teller-Effektes am Adamantan-Kation. Das neutrale Adamantan weist T_d -Symmetrie auf. Unter Beachtung des Jahn-Teller-Effektes ergaben die quantenchemischen Rechnungen für das Kation eine C_{3v} Symmetrie, die mittels IR- und Ramanspektroskopie sowie durch Elektronenstreuung bestätigt werden konnte [71].

3.3 Berechnung von Orbitalen und Energieniveaus in Molekülen und Clustern

Um die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen beziehungsweise die Orbitale, in einem Mehrelektronensystem zu berechnen, gibt es in wesentlichen zwei Methoden. Eine Variante stellt das Lösen der Schrödingergleichung nach dem Hartree-Fock-Verfahren dar. Hier muss die Slater-Determinante mit den Einteilchen-Wellenfunktionen selbstkonsistent bestimmt werden. Den Ansatz bilden die vorgegebenen Einteilchen-Wellenfunktionen. Aus diesen werden zunächst die Ladungs- und Austauschdichte und im Anschluss eine verbesserte Wellenfunktion berechnet. Die Methode erfolgt iterativ bis sich die berechnete Wellenfunktion und die Einteilchenenergien nicht mehr ändern. Das Hartree-Fock-Verfahren beinhaltet generell das Pauli-Verbot, das besagt, dass Elektronen gleichen Spins sich nicht am gleichen Ort aufhalten dürfen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für zwei Teilchen mit gleichem Spin am gleichen Ort verschwindet daher. Generell überschätzt das Hartree-Fock-Verfahren die Grundzustandsenergie um den Betrag der Korrelationsenergie. Mit den berechneten Molekülorbitalen kann im Anschluss mithilfe des Koopmans-Theorems die Ionisierungsenergie bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier eigentlich eine Näherung handelt. Diese basiert auf der Annahme, dass die Ionisierung eines Moleküls die verbleibenden Elektronen nicht beeinflusst. Dabei wird vernachlässigt, dass nach der Ionisation eine Reorganisierung der Elektronen erfolgt und dass das Ion eine veränderte Korrelationsenergie aufweist. Diese beiden Effekte führen zu einer Erhöhung der Ionisierungsenergie, welche bei Rechnungen nach dem Koopmans-Theorem entsprechend zu hoch ausfällt. Ergebnisse höherer Genauigkeit ergeben sich aus einem Vergleich der Grundzustandsenergien von neutralem Molekül und Kation.

Eine weitere Möglichkeit der Berechnung von Molekülorbitalen ist die Dichtefunktionaltheorie (DFT). Hohenberg und Kohn stellten 1965 zwei Theoreme auf. Das erste Theorem besagt, dass die Energie eines Systems wechselwirkender Elektronen in einem äußeren Potential $V_{ext}(\vec{r})$ mit dem Ortsvektor \vec{r} als eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ geschrieben werden kann [72]. Das zweite Theorem ist das Variationsprinzip. Es besagt, dass die Zustandsenergie minimiert werden kann, indem das Funktional $\Phi[\rho(\vec{r})]$ minimiert wird. Der Kohn-Sham-Ansatz berechnet dazu, ausgehend vom zweiten Theorem zunächst anhand der Slater-Determinante die kinetische Energie T_S von N nichtwechselwirkenden Einteilchen-Wellenfunktionen $\varphi_j(\vec{r})$. Im Anschluss daran lassen sich das effektive Potential und somit die potentielle Energie E_{Ne} und die Coulomb-Wechselwirkung J berechnen. Für die Energie ergibt sich damit

$$E = T_S + J + E_{Ne} + E_{XC} . \quad (3.42)$$

E_{XC} ist hier die Korrelations-Energie, welche beim Verfahren nach Hartree-Fock nicht berücksichtigt wird. Diese ist jedoch auch hier zunächst nicht bekannt und muss durch geeignete Verfahren bestimmt werden. Als einfache Näherung bietet sich die Lokale-Dichte-Approximation (*local density approximation*, LDA) an. Diese nimmt an, dass das Korrelationspotential für ein Elektron im Volumen \vec{r}^3 am Ort \vec{r}_0 näherungsweise mit dem Korrelationspotential eines homogenen Elektronengases gleicher Dichte übereinstimmt. Damit lässt sich die Grundzustandsenergie ε_j näherungsweise bestimmen und die Kohn-Sham-Gleichung

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_j \right) \varphi_j(\vec{r}) = 0 \quad (3.43)$$

aufstellen. Das effektive Potential v_{eff} beschreibt hier sowohl das äußere Potential der Atomkerne, das Potential der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen, als auch das Austausch-Korrelationspotential und hängt von der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ ab. Da die Elektronendichte wiederum der Summe der Kohn-Sham-Funktionen:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (3.44)$$

entspricht, bilden die Gleichungen 3.43 und 3.44 ein Gleichungssystem, das selbstkonsistent gelöst werden muss.

Die beiden genannten Lösungsverfahren (Hartree-Fock und DFT) weisen unterschiedliche Ungenauigkeiten auf. Chemische Bindungen und thermodynamischen Anwendungen lassen sich durch das Hartree-Fock-Verfahren nicht korrekt beschreiben [73]. Die Dichte-Funktional-Theorie überschätzt dagegen im Allgemeinen die Bindungsenergie [74]. Werden nun beide Modelle zusammengeführt, lässt sich die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} mittels (3.45) genauer zu bestimmen [73].

$$E_{XC} \simeq \frac{1}{2}E_X + \frac{1}{2}U_{XC}^{LDA} \quad (3.45)$$

E_X ist dabei die mit dem Hartree-Fock-Verfahren bestimmte exakte Austauschenergie. Das Korrelationspotential U_{XC}^{LDA} ergibt sich aus der DFT. Solche Rechenmodelle werden als Hybrid-Modelle bezeichnet und lassen sich z.B. mittels Einführung einer Gradienten-Korrektur für die Austausch-Korrelation weiter verbessern [74]. Das von **Becke** und **Lee**, **Yang** und **Parr** entwickelte Hybrid-Modell **B3LYP** hat durch die erreichbare hohen Genauigkeit mit vertretbaren Rechenzeiten breite Anwendung in der Computer-Chemie gefunden [74, 75].

Eine weitere Verbesserung stellt das *cam-B3LYP* Modell dar, welches auch die Wechselwirkung mit weiter entfernten Elektronen berücksichtigt, wie sie z.B. bei Rydbergzuständen auftreten [76].

Die in Abschnitt 6.4 gezeigten Vibrations- bzw. Infrarotspektren wurden unter Verwendung von Gaussian09 [77] mit dem B3LYP-Modell berechnet. Dieses Hartree-Fock-DFT-Hybrid-Modell liefert in vertretbarer Rechenzeit Ergebnisse in guter Genauigkeit. Der Ansatz für die Einteilchen-Wellenfunktionen wird dabei in Form eines Basissatzes an Wellenfunktionen vorgegeben. Dabei wird jede Wellenfunktion über eine Anzahl von Gaußorbitalen dargestellt. Je höher die Anzahl der Gaußorbitale ist, desto genauer ist die Lösung. Gleichzeitig steigt mit der Anzahl der Gaußorbitale jedoch auch der Rechenaufwand. Die gegebene feste Größe des jeweiligen Orbitals begrenzt jedoch die Genauigkeit der Berechnung. Überlagert man daher zwei Orbitale unterschiedlicher Größe, lässt sich die Grenze zwar flexibler gestalten, dies erhöht aber den Rechenaufwand wieder erheblich. Es bietet sich daher die Verwendung eines *split valence* Basissatzes an, der Kernorbitale durch eine einzige Wellenfunktion und Valenzorbitale durch Überlagerung zweier Wellenfunktionen darstellt. Für diese Arbeit wurde der split valence Basissatz 6-31G (d,p) gewählt. Bei diesem werden die inneren Schalen durch eine Basisfunktion aus sechs Gaußorbitalen dargestellt und die äußerste Schale wird über zwei Funktionen aus drei beziehungsweise einem Gaußorbital beschrieben. Weiter berücksichtigt der Basissatz 6-31G (d,p) mithilfe von Polarisationsfunktionen den Einfluss von unbesetzten d- und p-Orbitalanteilen, welche zur Verformung von besetzten s- und p-Orbitalen führen können [78].

Die von der Arbeitsgruppe um Roland Mitric (FU-Berlin) verwendete Rechenmethode, zur Erstellung der schwingungsaufgelösten Spektren von Adamantan und Diamantan

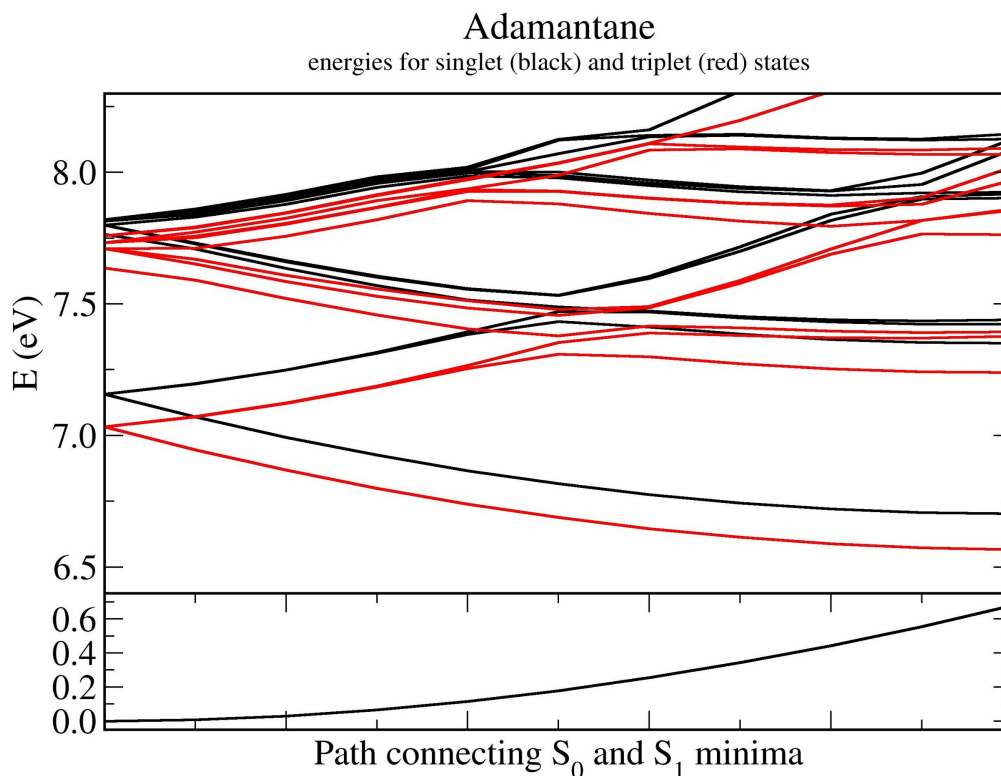


Abbildung 3.11: Schnitt durch die Hyperpotentialflächen der elektronischen Zustände Adamantans entlang des Relaxationspfades der Minima von S_0 nach S_1 . Für höher angeregte Zustände ergibt sich eine komplexe Kopplung zwischen Singulett und Triplett-Zuständen [79].

ist die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) mit einem verbesserten CAM-B3LYP-Funktional und 6-311++G**-Basissatz. Das schwingungsaufgelöste Spektrum basiert auf der Berechnung der Normalmoden für die Gleichgewichtsstrukturen im elektronischen Grund- und angeregten Zustand. Dann werden die Moden des Ausgangszustands nach den Moden des Endzustands entwickelt, und schließlich die Übergangsdipolintegrale $\langle S_1, \nu' | \mu | S_0, \nu \rangle$ berechnet, wobei in der Näherung ν' nur den Wert 0 hat, d.h. nur Emission aus dem Schwingungsgrundzustand der S_1 -Potentialfläche in alle Schwingungsniveaus ν der S_0 -Fläche erfolgt. Diese Prozedur liefert diskrete Linien, deren Faltung schließlich die in Abschnitt 6.4 gezeigten Spektren liefert [79]. Dabei ist zu beachten, dass in diesem System die niedrigen angeregten Zustände durch die TDDFT sehr gut beschrieben werden können, höher angeregte Zustände jedoch nicht mehr korrekt dargestellt werden [80]. Dies lässt sich an Abbildung 3.11 erklären. Sie zeigt einen Schnitt durch die Hyperpotentialflächen der elektronischen Zustände Adamantans entlang der Relaxation von S_1 nach S_0 . Zum Einen ist zu erkennen, dass der erste Singulett-Zustand S_1 aufspaltet, zum Anderen ergibt sich durch die gleichzeitige Aufspaltung des darunterliegenden Triplettzustands an den Kreuzungspunkten eine Wechselwirkung zwischen Singulett- und Triplettzuständen. Diese Wechselwirkung wird für höhere Zustandsenergien immer komplexer und führt zu einem Versagen der TDDFT bei der Darstellung höher angeregter Zustände solcher Systeme [80]. Wird nun die Struktur durch Anfügen weiterer Admantankäfige vergrößert, verkompliziert sich auch die Kopplung zwischen den verschiedenen Zuständen. Für Systeme mit drei

Kohlenstoffkäfigen (Triamantan) werden somit schon die niedrig angeregten Zustände nicht mehr korrekt dargestellt.

3.4 Experimentelle Methoden

3.4.1 Zeitaufgelöste Messungen

Wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, kann über die Abklingkurve der Fluoreszenz die Lebensdauer eines strahlenden Übergangs aus einem angeregten Zustands bestimmt werden. Ist nur ein strahlender Übergang beteiligt und die Quantenausbeute bekannt, kann darüber auch die Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt werden.

Zur Messung des zeitlichen Abklingens haben sich verschiedene Verfahren etabliert, welche nach der zu erwartenden Zeitskala der Fluoreszenz Anwendung finden. Fast alle Methoden arbeiten mit gepulster Anregung z. B. durch einen Laser. Eine Ausnahme bildet hier die so genannte Phasenmethode [81]. Bei dieser wird die Wellenlänge eines Lasers auf die Absorptionswellenlänge des Übergangs abgestimmt und die Probe kontinuierlich mit periodisch wechselnder Intensität bestrahlt. Die Lumineszenz wird parallel über einen zweiten Monochromator und einen Sekundärelektronenvervielfacher aufgezeichnet. Aus der Phasendifferenz zwischen Anregung und Emission lässt sich dann die Lebensdauer bestimmen.

Die einfachste gepulste Lebensdauerermessung ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Auch hier wird die Probe in der Zelle durch einen entsprechend abgestimmten Laser angeregt. Über einen im Strahlengang angeordneten Detektor, z. B. eine Photodiode, wird der Intensitätsverlauf des Laserpulses aufgezeichnet. Parallel dazu erfolgt die Aufnahme der Intensität der Lumineszenz durch einen schnellen Sekundärelektronenvervielfacher. Beide Signale werden dann wahlweise mit einem Oszilloskop dargestellt und ausgewertet oder über A/D-Wandler per Computer aufgenommen und weiterverarbeitet. Eine weitere Methode ist die zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung (engl. *Time Correlated Single Photon Counting*) die auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Auch bei dieser Methode wird eine gepulste Anregung verwendet. Jedoch ist die Intensität der Anregung so gewählt, dass die Detektionswahrscheinlichkeit eines Photons je Anregungspuls klein gegen Eins bleibt. Die Wahrscheinlichkeit ein Fluoreszenzphoton zu einem bestimmten Zeitpunkt zu detektieren nimmt, aufgrund des exponentiellen Zer-

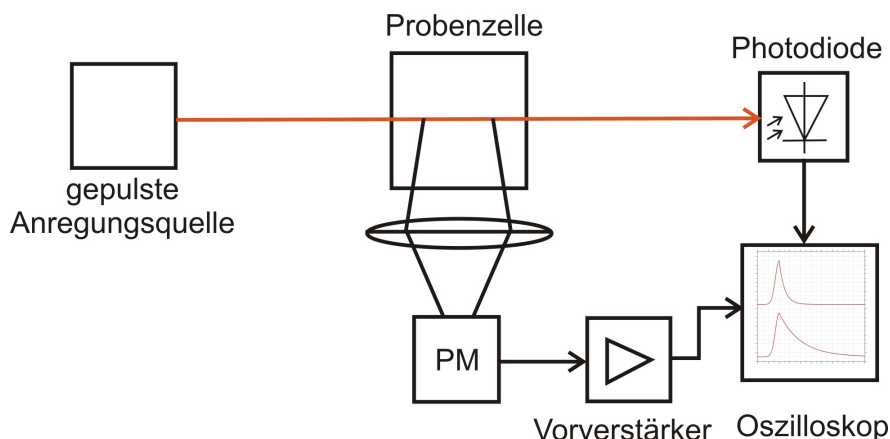


Abbildung 3.12: Prinzipschaltbild zur Lebensdauerermessung. Die Probe wird durch eine gepulste Lichtquelle (Blitzlampe, Synchrotron o.ä.) angeregt. Die zeitliche Intensität der Anregung wird durch die Photodiode detektiert und dient als Trigger für das Oszilloskop. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenz wird über einen Sekundärelektronenvervielfacher (PM) aufgenommen und auf dem Oszilloskop dargestellt.

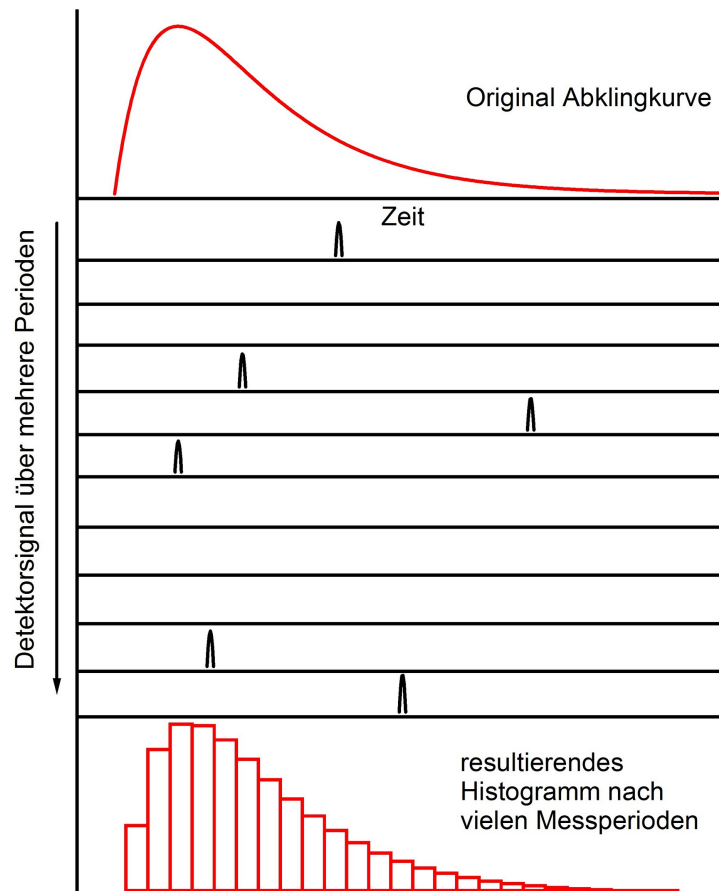


Abbildung 3.13: Gewinnung der Lumineszenz-Abklingkurve. Das Histogramm ergibt sich aus einer Vielzahl detektierter Einzelereignisse. Die Kanäle stellen dabei Zeitintervalle für die Zeit zwischen Start-Puls und Ereignis dar. Nach einer Vielzahl von Mess-Perioden ergibt sich so die Abklingkurve der Fluoreszenz.

falls (s. Gleichung 3.13), exponentiell mit der Zeit ab. Erstellt man ein Histogramm der emittierten Photonen über ausreichend viele Anregungen, wie in Abbildung 3.13 dargestellt, an, ergibt sich im Ergebnis die Abklingkurve.

Die experimentelle Umsetzung der Methode ist schematisch in Abbildung 3.14 gezeigt. Die Probe wird mittels einer gepulsten Lichtquelle (z. B. Blitzlampe, gepulster Laser, Synchrotron) angeregt. Der verwendete Lichtpuls wird durch einen Detektor aufgenommen und mittels eines schnellen Diskriminators in einen Normpuls umgewandelt. Dieser dient im Weiteren als Start-Puls für den Zeit-Amplituden-Wandler (TAC vom Engl. *Time to Amplitude-Converter*). Das emittierte Fluoreszenzphoton wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (PM vom Engl. *Photomultiplier*) detektiert. Der elektronische Ausgangspuls wird vorverstärkt und mittels eines Diskriminators in einen Normpuls gewandelt. Dieser stellt den Stop-Puls für den Zeit-Amplituden-Wandler dar. Der Zeit-Amplituden-Wandler misst die Zeit zwischen Start- und Stop-Puls. Dazu wird durch den Start-Puls eine schnelle Spannungsrampe $U(t) = a \cdot t$ gestartet, welche durch den Stop-Puls nach der Zeit t gestoppt wird. Der Ausgangspuls des TAC hat Form einem Normpulses dessen Amplitude dem Stop-Wert der Spannungsrampe entspricht. Die Ausgangspulse des TAC werden einem Vielkanalanalysator (MCA vom Engl. *Multi-*

Channel-Analyzer) zugeführt und nach Pulshöhen in Kanäle sortiert. Nach der Analyse einer Vielzahl von Anregungen ergibt sich das Histogramm des Abklingverhaltens 3.13. Aussagefähige Abklingkurven kann man bereits bei 1000 detektierten Photonen erhalten [82].

Lebensdauerbeeinflussende experimentelle Effekte

Es existieren mehrere Effekte, die dazu führen können, dass die gemessene Abklingkurve nicht das strahlende Abklingverhalten des betrachteten Übergangs widerspiegelt. Einige dieser Effekte lassen sich jedoch minimieren, wenn sie bei der Planung des Experiments bedacht werden.

Fluoreszenzlöschung

Fluoreszenzlöschung auch als Quenching bezeichnet, führt zu einer Verkürzung der Lebensdauer. Dabei wird der angeregte Zustand durch konkurrierende nicht-strahlende Prozesse relaxiert. Ein Beispiel ist die strahlungslose Relaxation über Stoßprozesse mit anderen Teilchen. Dabei wird die Anregungsenergie auf einen Stoßpartner, auch als Quencher bezeichnet, übertragen.

Eine weitere Möglichkeit bietet die interne Konversion. Hier geht das Molekül vom elektronisch angeregten Zustand in einen vibronischen Übergang eines anderen Zustands mit gleicher Energie über, der dann nicht-strahlend relaxiert. Dieser Effekt lässt sich besonders für hochangeregte Zustände beobachten und führt dazu, dass diese häufig nur schwach leuchten. In der Chemie spiegelt sich diese Aussage in der Kasha-Regel wider, die besagt, dass effiziente photochemische Reaktionen nur aus dem ersten angeregten Singulettzustand ablaufen können [83].

Innersystem crossing bezeichnet den Effekt, dass ein angeregtes Elektron seinen Spin umkehrt und das System dabei z. B. von einem Singulett- in einen niederenergetischeren Triplett-Zustand übergeht. Die Energiedifferenz wird dabei an Vibrationsübergänge abgegeben. Eine solche Drehimpulsänderung ist nur erlaubt, wenn sich gleichzeitig eine andere Quantenzahl, z. B. der Bahndrehimpuls, oder die Rotation ändert.

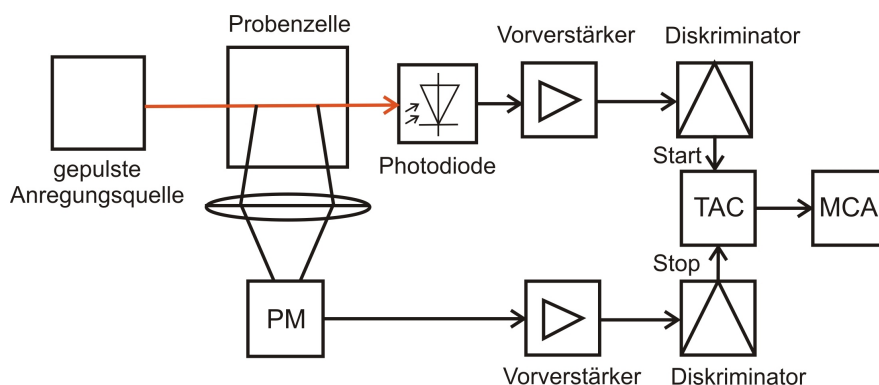


Abbildung 3.14: Prinzipschaltbild des Messaufbaus zur Lebensdauerermessung nach der Methode der zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung.

Reabsorption

In optisch dichten Gasen besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Fluoreszenzphotons bevor es detektiert werden kann. In der Folge verlängert sich die gemessene Lebensdauer, da der Anregungs-Emissions-Prozess mehrfach durchlaufen wird. Dieser Effekt wird als Reabsorption (engl. *radiation trapping*) bezeichnet. Durch Verwendung einer geringen Teilchendichte kann dieser Effekt minimiert werden, da die Reabsortionswahrscheinlichkeit mit geringerer Teilchendichte abnimmt (Lambert-Beersches-Absorptionsgesetz).

Pile-up-Effekt

Ein durch die Messtechnik bedingter Effekt ist der so genannte Pile-up-Effekt. Durch diesen erscheint die gemessene Lebensdauer verkürzt. Der Grund dafür liegt in einer zu hohen Ereignisrate. Infolgedessen können pro Anregungspuls mehrere Fluoreszenzphotonen detektiert werden. Da der TAC nach jedem Start-Puls immer nur den ersten Stop-Puls registriert, werden nachfolgende Stop-Signale des Detektors bis zum nächsten Start-Puls vom TAC ignoriert. Zur Vermeidung dieses Effektes sollte die Ereignisrate $0.01 \frac{\text{Ereignisse}}{\text{Anregung}}$ nicht überschreiten [84].

Apparatefunktion

Jeder Detektor benötigt eine gewisse Zeit, um aus dem detektierten Photon ein Signal zu erzeugen. Diese Zeit resultiert bei Sekundärelektronenvervielfachern hauptsächlich aus dem Verstärkungsprozess. Da dieser eine statistische Komponente aufweist, ergibt sich für die Reaktionszeit des Sekundärelektronenvervielfachers eine gaußförmige Verteilung. Die gemessene Abklingkurve entspricht daher nicht nur einer Faltung aus tatsächlichem Zerfallsprozess und Anregungsfunktion, sondern auch einer Faltung mit der so genannten Instrumenten- oder auch Apparatefunktion. Diese entspricht der Impulsantwort des gesamten experimentellen Aufbaus auf den Anregungspuls für den Fall, dass keine Fluoreszenz vorliegt. Um aus der Messung auf die eigentliche Abklingkurve zu schließen, ist es daher notwendig, auch die Apparatefunktion zu kennen.

Ein weiterer Effekt aus der statistischen Verteilung des Verstärkungsprozesses ist der Amplituden-Jitter. Aus der gaußförmig verteilten Verstärkung ergibt sich auch für die Pulshöhen des resultierenden Detektorsignals eine Gaussverteilung. Das führt zu einer Schwankung der Amplitude, dem so genannten Jitter. Das Amplituden-Zittern kann wiederum zu einer Schwankung bei der Zeitmessung führen, wenn der TAC auf eine konstante Pulshöhe getriggert wird. Insbesondere bei der Messung kurzer Lebensdauern kann dies erhebliche Auswirkungen zeigen. Triggert man den TAC daher auf einen konstanten Bruchteil der Pulshöhe, wird dieser Effekt vermieden. Auch der Einsatz eines Constant-Fraction-Discriminators zum Triggern kann helfen einen weiteren Jitter zu minimieren. Dieser resultiert aus den ebenfalls gaussverteilten Anstiegszeiten der Start- und Stop-Pulse.

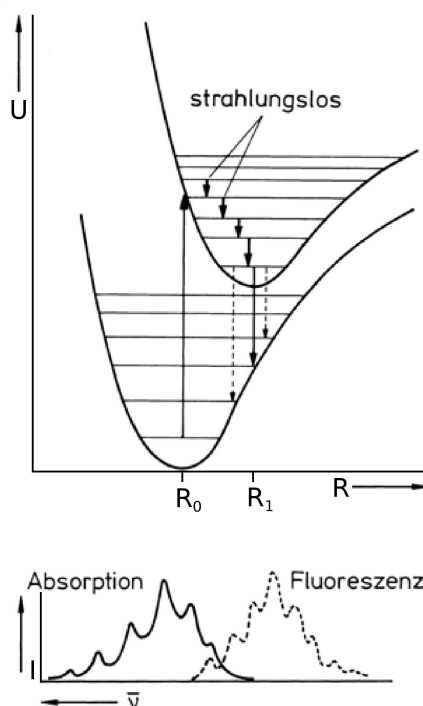


Abbildung 3.15: Absorption in Form eines Übergangs vom Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand unter gleichzeitiger Schwingungsanregung. Der anschließende Übergang in den Schwingungs-Grundzustand erfolgt in der Regel strahlungslos, z. B. durch Stoßprozesse. Die Emission erfolgt aus dem Schwingungs-Grundzustand in ein angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands. Darunter sind das Fluoreszenz- und das Absorptionsspektrum aufgetragen. Die Struktur des Absorptionsspektrums resultiert aus den vibronischen Zuständen des angeregten Zustands, die Struktur des Fluoreszenzspektrums aus den vibronischen Zuständen des Grundzustands [55].

3.4.2 Energieaufgelöste Messungen

Emissionsspektren

Emissionsspektren werden unter Anderem auch zur Untersuchung von Moleküleigenschaften herangezogen, da sich die Fluoreszenz, z. B. durch Gasentladungen, verhältnismäßig einfach anregen lässt. Die Emissionsspektren resultieren, wie auch die Absorption nach dem Franck-Condon-Prinzip, aus senkrechten Übergängen (s. Abschnitt 3.2.4). Im Allgemeinen geschieht die Emission jedoch nicht direkt aus den Zuständen, in die durch Absorption angeregt wurde. Viele große Moleküle relaxieren zunächst strahlungslos, z. B. durch Stöße untereinander, in den niedrigsten Schwingungszustand. Dies ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Isolierte Moleküle können ohne verfügbaren Stoßpartner unter Emission von IR-Strahlung in den Vibrations-Grundzustand relaxieren, dieser Prozess ist allerdings langsam. Vom niedrigsten Schwingungsniveau kann das Molekül unter Emission eines Photons in die vibronischen Übergänge des elektronischen Grundzustands relaxieren. Emissionsspektren stellen im Unterschied zu Absorptionsspektren die Vibrationsstruktur des Grundzustands dar.

Absorptionsspektren

Ein angeregter elektronische Zustand führt im Allgemeinen auch zu einer Änderung der Molekülgeometrie. In Abbildung 3.15 zeigt sich eine solche Änderung in der horizontalen Verschiebung der Potentialkurven zueinander. Das Minimum der jeweiligen Potentialkurve stellt dabei die Stelle des Gleichgewichtsabstands dar. Nach dem Franck-Condon-Prinzip (s. Abschnitt 3.2.4) erfolgen elektronische Anregungen senkrecht. Dabei ist die Anregung in höhere vibronische Übergänge wahrscheinlicher als ein direkter Übergang zwischen den jeweiligen vibronischen Grundzuständen. Im Spektrum erscheinen dadurch eine ganze Reihe von Absorptionslinien entsprechend der Vibrationsstruktur des angeregten Zustands.

Ein Sonderfall im Absorptionsverhalten zeigt sich bei einigen Edelgasmolekülen bzw. Edelgas-Halogeniden. Hier wird der Gleichgewichtsabstand im angeregten Zustand deutlich kleiner, da die Anregung aus einem anti-bindenden in ein bindendes Orbital erfolgt. Das Molekül ist demnach im angeregten Zustand stabiler. Bei der strahlenden Relaxation des Moleküls kann es zur Dissoziation unter Abgabe eines weiteren Photons kommen. Dieses Verhalten stellt die Grundlage der Excimer-Laser dar, bei denen der Laserübergang zwischen dem elektronisch angeregten und dem Grundzustand des Moleküls stattfindet.

Um aus der Stärke der Absorption auf die Übergangswahrscheinlichkeiten zu schließen zu können, benötigt man den Absorptionskoeffizienten α . Dieser stammt aus dem Lambert-Beerschen-Gesetz (Gleichung 3.46). I und I_0 stehen hierbei für die eingestrahelte bzw. transmittierte Intensität, ρ für die Dichte der Probe und r für die Strecke der Absorption.

$$I = I_0 e^{-\alpha \rho r} \quad (3.46)$$

α ist von der Wellenlänge des eingestrahlichten Lichtes abhängig und proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit. Beachtet man, dass jedem elektronischen Zustand eine Reihe Rotation- und Vibrationsniveaus zugeordnet werden, muss die Gesamtintensität durch eine Integration über den damit verbundenen Wellenlängenbereich bestimmt werden. Es ergibt sich daraus der integrale Absorptionskoeffizient A .

$$A = \frac{1}{\ln 10} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3.47)$$

Mit dem integralen Absorptionskoeffizienten A kann die Oszillatorstärke f des Übergangs über Gleichung 3.48 berechnet werden.

$$f = \frac{4m_0 c \epsilon_0}{N_A e^2 n} \frac{\ln 10}{10} A = \frac{1.44 \cdot 10^{-19}}{n} A \quad (3.48)$$

Für starke elektronische Übergänge nähert sich f dem Wert Eins und das entsprechende Elektron kann fast ausschließlich den betrachteten Übergang ausführen.

Kapitel 4

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel soll der, für diese Arbeit genutzte, experimentelle Aufbau erläutert werden. Die Messungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtz-Zentrums in Berlin Adlershof durchgeführt, weshalb der erste Abschnitt dieses Kapitels die grundlegenden Eigenschaften und die Gewinnung der Synchrotronstrahlung behandelt. Der zweite Abschnitt behandelt den Aufbau des verwendeten Strahlrohres U125/2-NIM. Im dritten Abschnitt wird der experimentelle Messaufbau sowie die bei allen Messungen verwendete Messzelle vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird auf die Umsetzung der genutzten experimentellen Methoden eingegangen.

4.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotron-Strahlung wurde zuerst als „Nebenprodukt“ in der Hochenergiephysik an Elektronen-Synchrotrons beobachtet, woher auch der Name stammt. In den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts wurde begonnen die erste Generation von Speicherringen aufzubauen, die auf die Verwendung der Synchrotronstrahlung ausgerichtet sind.

In solchen Speicherringen wird genutzt, dass die gewünschte Synchrotronstrahlung bei der Beschleunigung, sich mit relativistischer Geschwindigkeit bewegend, geladener Teilchen entsteht. Werden Pakete geladener Teilchen, wie Elektronen oder Positronen, in den Speicherringen aufgrund der Lorentzkraft durch Ablenkmagnete auf Kreisbahnen gezwungen, stellt dies eine solche Beschleunigung dar. Die daraus resultierende Emission der Strahlung erfolgt in tangentialer Richtung und hat die Form einer Keule. Die Ausrichtung dieser Strahlkeule entspricht dabei der mittleren Flugrichtung der Teilchen. Die Leistung P der emittierten elektromagnetischen Strahlung ergibt sich nach [85] zu

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 \cdot c}{R^2} \cdot \frac{E^2}{(m_0 \cdot c^2)^2} \quad (4.1)$$

Dabei stehen e für die Elementarladung, c für die Lichtgeschwindigkeit und E für die kinetische Energie der Teilchen. R ist der Radius der Kreisbeschleunigung und m_0 die Ruhemasse des betrachteten Teilchens. Über die Gleichung 4.1 ergeben sich einige wichtige Eigenschaften der Synchrotronstrahlung. So ist die Gesamtleistung proportional zum Quadrat der kinetischen Energie des betrachteten Teilchens. Weiter ist zu sehen, dass die Leistung P umgekehrt proportional zum Quadrat des Bahnradius ist. Eine

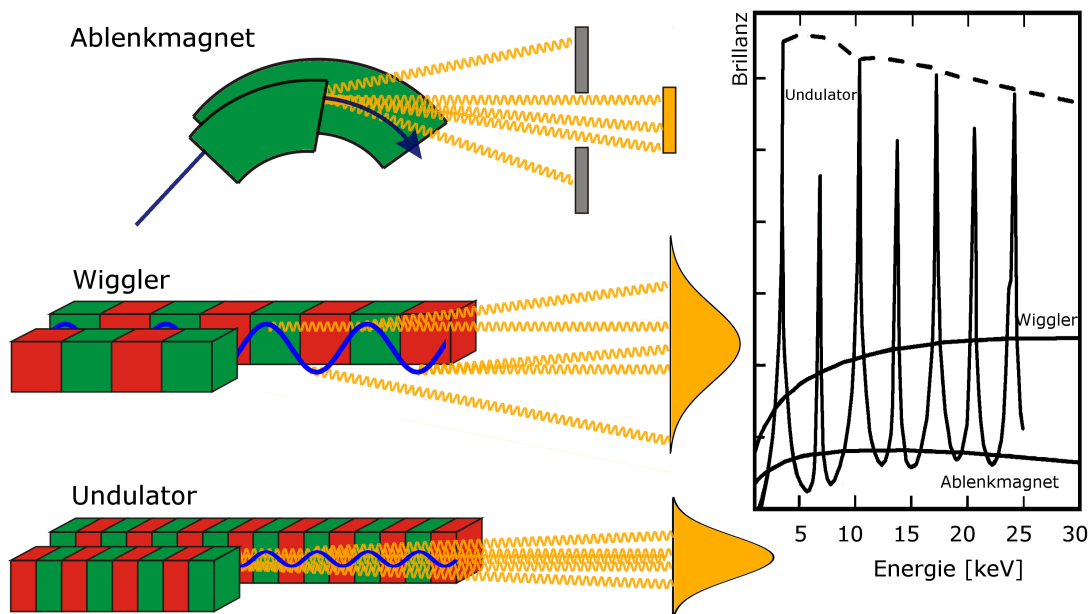


Abbildung 4.1: Abstrahlcharakteristik verschiedener Magnetstrukturen.

Reduzierung des Bahnradius führt so zu einer deutlichen Steigerung der abgestrahlten Leistung. Da die Auslenkung der Teilchen in der Ebene senkrecht zur Flugrichtung erfolgt, ist die Strahlung parallel zur Auslenkungsebene polarisiert.

Die durch Ablenkmagnete hervorgerufene Emission von Synchrotronstrahlung erfolgt, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt, in Form eines breiten Fächers. Abbildung 4.1 zeigt die resultierende spektrale Charakteristik. Sie ist breitbandig und reicht, abhängig von den Elektronenenergien, vom Infrarot- bis in den Röntgenbereich.

In Speicherringen der dritten Generation, zu denen auch BESSY II zählt, werden anstelle der einfachen Ablenkmagnete, vorzugsweise planare, periodisch aufgebaute Magnetstrukturen verwendet. Solche Strukturen haben eine Länge von mehreren Metern, weisen eine Periodizität im Zentimeterbereich auf und werden als Undulator bzw. Wiggler bezeichnet. Die Teilchen durchlaufen die Magnetstrukturen in Form von Paketen (engl. *bunches*). Die periodische Struktur führt zu einer kontinuierlichen Beschleunigung der Teilchen während der Passage, was wiederum zu einer kontinuierlichen Emission von Synchrotronstrahlung in Harmonischen der Grundfrequenz führt (s. Abbildung 4.1). Durch Variation des vertikalen Abstands zwischen den Magnetstrukturen lässt sich die Photonenenergie in einem weiten Bereich von ~ 10 bis 10^3 eV einstellen.

Man unterscheidet zwei Arten planarer Magnetstrukturen: Wiggler und Undulatoren. Obwohl vom technischen Aufbau ähnlich, unterscheiden sich die Wiggler bzw. Undulator genannten Strukturen hinsichtlich der abgegebenen Synchrotronstrahlung. Dies resultiert aus der unterschiedlich starken Auslenkung der Teilchen in den Magnetstrukturen. Beim Wiggler erfolgt diese Auslenkung sehr viel stärker, wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Aus der starken Ablenkung resultiert ein größerer Winkel der erzeugten Strahlungskeulen zur Achse des Wigglers. Die Strahlungskeulen überlagern sich nicht und können nicht konstruktiv miteinander interferieren. Die spektrale Bandbreite des emittierten Lichts ist bei Wigglern relativ groß. Im Undulator, abgeleitet vom lateinischen *undula* für „kleine Welle“, erfolgt nur eine relativ geringe Auslen-

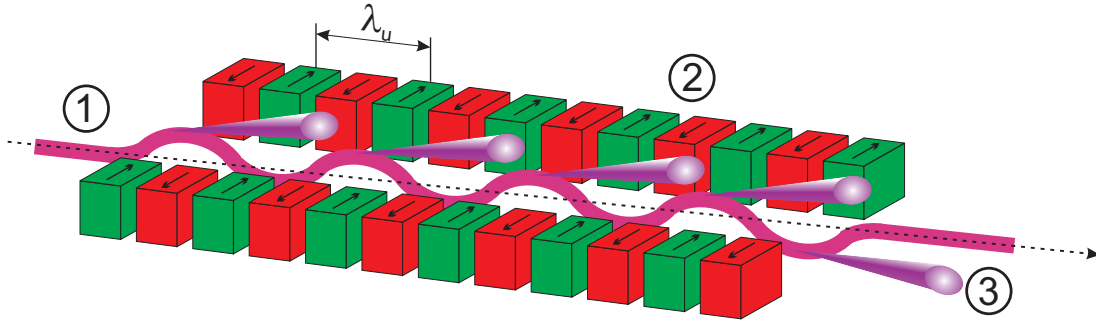


Abbildung 4.2: Undulator-Prinzip: (1) Elektronen fliegen mit relativistischer Geschwindigkeit durch die Magnetstruktur des Undulators (2). Das Magnetfeld führt zu einer Kreisbeschleunigung der Elektronen, dadurch emittieren diese hochenergetischen Photonen, das Synchrotronlicht (3). Die Pfeile auf den Magneten markieren die wechselnde Polarität. Die Undulatorperiode λ_U ist über den kleinsten Abstand zweier Magnete gleicher Polarität definiert.

kung, was sich auch in einer wesentlich schmaleren Strahlungskeule widerspiegelt. Aus der nun möglichen konstruktiven Interferenz der Strahlungskeulen ergibt sich das in Abbildung 4.1 gezeigte Undulatorspektrum. Dieses besteht typischerweise aus einer sehr intensiven, schmalbandigen Linie und ihren höheren Harmonischen.

Die Intensität ist für den Wiggler direkt proportional zur Anzahl der Auslenkperioden N und der Anzahl der Elektronen im Paket. Beim Undulator ist die Intensität auf der Strahlachse aufgrund der Interferenz näherungsweise proportional zum Quadrat der Perioden.

Ein wichtiger Parameter zur Unterscheidung zwischen Undulator und Wiggler ist der dimensionslose K -Parameter, auch Undulator- bzw. Wigglerparameter genannt [86]. Mit der Elementarladung e , der magnetischen Feldstärke B , der Undulatorperiode λ_U , der Elektronenmasse m_e und der Lichtgeschwindigkeit c ist dieser definiert als:

$$K = \frac{e}{2\pi m_e c} \lambda_U B . \quad (4.2)$$

Der K -Parameter ist ein Maß für die Stärke eines Wigglers bzw. Undulators und beschreibt die maximale Auslenkung der Elektronen [86]. Die Undulatorperiode bezeichnet hier die Strecke entlang der Magnetstruktur, nach welcher sich die periodische Struktur des Magnetfeldes wiederholt (s. Abb.4.2). Der lokale Auslenkwinkel $\alpha(z)$ kann mit K aus der Bewegungsgleichung eines Elektrons im periodischen Magnetfeld $B(z)$, mit der Periodenlänge λ_U (=Undulatorperiode), hergeleitet werden [86].

$$\alpha(z) = \frac{K}{\gamma} \cos\left(\frac{2\pi z}{\lambda_U}\right) \quad (4.3)$$

γ ist dabei der Lorentzfaktor:

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (4.4)$$

Nach Gleichung 4.3 ergibt sich für den maximale Auslenkwinkel $\delta \approx \pm K/\gamma$ [86]. Dieser gilt als ungefähres Maß für den horizontalen Öffnungswinkel der emittierten Synchrotronstrahlung. Liegt die maximale Auslenkung in der Größenordnung der natürlichen Öffnungsbreite der Synchrotronstrahlung $1/\gamma$, also für den Fall $K \simeq 1$, spricht man von einem Undulator. In diesem Fall überlappen sich die Strahlkeulen partiell, so dass Interferenzeffekte auftreten. Für $K \gg 1$ ist die Auslenkung der Elektronen größer, die

Strahlung ist inkohärent. Es entsteht das Energie-Spektrum eines Wigglers.

Die Undulatorgleichung 4.5 beschreibt die Wellenlänge λ der Fundamentalen ($n=1$) und höheren Harmonischen ($n=3,5,\dots$).

$$\lambda_n = \frac{\lambda_U}{2n\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right) \quad (4.5)$$

θ bezeichnet dabei den Beobachtungswinkel der Synchrotronstrahlung. Die Undulatorgleichung 4.5 zeigt, dass die Wellenlänge auch vom Beobachtungswinkel abhängt. Die niedrigste Wellenlänge und damit die höchste Energie, ergibt sich direkt auf der Strahlachse ($\theta = 0^\circ$). In diesem Fall vereinfacht sich die Undulatorgleichung zu

$$\lambda_n = \frac{\lambda_U}{2n\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} \right). \quad (4.6)$$

Werden nun die Geschwindigkeit der Elektronen und damit der Lorentzfaktor γ sowie die Undulatorperiode λ_U als konstant angenommen, so hängt die Wellenlänge nur noch vom K -Parameter ab. Ist $K \simeq 1$, wie im Fall des Undulators, ergibt sich eine geringe Wellenlänge bzw. hohe Photonenenergie. Gleichzeitig ist aber in diesem Fall auch der energetische Abstand zwischen den Harmonischen maximal, es ergibt sich das Undulatorspektrum nach Abbildung 4.1. Wird K größer, verringert sich die Energie der Fundamental und gleichzeitig auch der energetische Abstand zwischen den Harmonischen. Für $K \gg 1$, also im Fall des Wigglers, ergibt sich nun das quasi-kontinuierliche Wigglerspektrum.

4.2 Das Strahlrohr U125/2 NIM am BESSY II

Die Messungen der vorliegenden Arbeit wurden am Strahlrohr U125/2 NIM des BESSY II am Helmholtz-Zentrum in Berlin durchgeführt. Der folgende Abschnitt behandelt die wichtigsten Eigenschaften dieses Strahlrohrs.

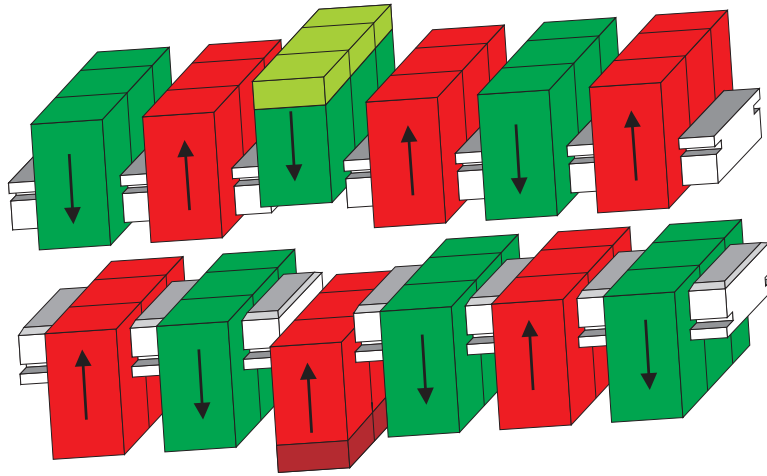


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der quasi-periodischen Struktur des Undulators U125/2. Durch den ungleichmäßigen vertikalen Abstand zwischen den Magneten entsteht eine lokale Störung des Magnetfeldes, aus der eine Rotverschiebung der höheren Harmonischen resultiert [87].

Der Undulator U125/2

Beim Undulator U125/2 des BESSY II handelt es sich um den weltweit ersten quasi-periodischen Hybrid-Undulator [87]. Gegenüber Magnetstrukturen, die nur aus Permanentmagneten bestehen, ermöglicht der hybride Aufbau aus Permanentmagneten und ferromagnetischen Materialien eine typischerweise um ca. 20 % erhöhte Stärke des Magnetfeldes [87].

Das magnetische Design des Undulators hatte verschiedene Ziele. Ganzzahlige höhere Harmonische der Grundfrequenz sollten unterdrückt werden, damit die höheren Harmonischen vom nachfolgenden Monochromator auch bei Verwendung von Beugungsgittern effektiv unterdrückt werden können. Der Undulator sollte des Weiteren im Energiebereich von 20-500 eV hohe Brillanz und hohen Fluss aufweisen. Das dritte Ziel war, den Undulator bei minimalem vertikalen Abstand der Magnetstrukturen und einem Magnetfeld von $B \approx 1.4 T$ als Wiggler betreiben zu können [87]. Dadurch sollte es möglich sein, mit der ersten Harmonischen den Energiebereich unter 10 eV zu erreichen [87].

Um diese Vorgaben zu erreichen wurde, ausgehend vom Aufbau des Undulators U125/1, durch vertikalen Versatz einzelner Magnete um $\Delta = 12 \text{ mm}$ eine quasi-periodische Magnetstruktur entworfen [87]. Abbildung 4.3 stellt diese schematisch dar. Durch den Versatz wird im Magnetfeld des Undulators eine Störung generiert, die durch an der Rückseite angesetzte zusätzliche Magnete lokal begrenzt wird [87]. In der Folge ändert sich die Trajektorie der geladenen Teilchen im Undulator und das Emissionsspektrum ändert sich wie in Abbildung 4.4 gezeigt. Die höheren Harmonischen werden rotverschoben und fallen nun nicht mehr mit den höheren Beugungsordnungen des Gitters im Monochromator zusammen, werden also besser herausgefiltert. Die zweite Harmonische zeigt nach Abbildung zwar fast keine Rotverschiebung, wird aber stark gedämpft [87]. Für die erste Harmonische wird der Fluss im Bereich von 20-500 eV zwar im Vergleich zum periodischen Undulator U125/1 um 25-30 % reduziert, jedoch ergibt sich durch den nun möglichen Einsatz von Beugungsgittern eine deutliche höhere Monochromatortransmission. Mit der gewonnenen höheren Lichtausbeute können der Ein-

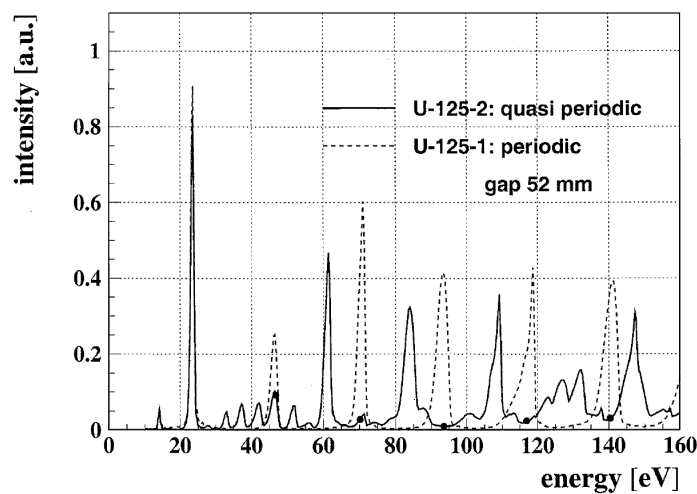


Abbildung 4.4: Änderung des Spektrums bei Verwendung des quasiperiodischen Undulators. Durch die Rotverschiebung der höheren Harmonischen ist es möglich, diese vom Monochromator besser herauszufiltern, da sie nicht mehr mit den höheren Beugungsordnungen des Monochromators zusammenfallen [87].

und Austrittsspalt des Monochromators kleiner eingestellt werden, wodurch eine höhere maximale Auflösung möglich wird.

Bei Verwendung des minimalen vertikalen Abstands von 15.7 mm zwischen den Magnetstrukturen ergibt sich mit einer maximalen Magnetfeldstärke von etwa 1.4 Tesla ein $K=16$, der Undulator arbeitet im Wiggler-Bereich. Damit wird auch für Energien bis 500 eV bei hohem Fluss eine hohe Brillanz erreicht [87]. Andererseits gelingt es so, die erste Harmonische des Undulators in den, auch für diese Arbeit benötigten, Energiebereich unterhalb von 10 eV zu bringen.

Das Strahlrohr U125/2 arbeitet im Energiebereich von 4 eV bis 1.2 keV [88]. Für 25 eV ergibt sich bei einer Spaltbreite von $20 \mu\text{m}$ am Austrittsspalt des Monochromators für das Experiment ein Strahlprofil von $100 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ (Höhe \times Breite), bei einer Divergenz von $5.5 \text{ mrad} \times 12 \text{ mrad}$ [89].

10 m Normal Incidence Monochromator (NIM)

Durch den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Undulator U125/2 erzeugte Synchrotronstrahlung wird an drei Strahlrohren mit verschiedenen Monochromatoren genutzt. Das SGM-, das KMC- und das NIM-Strahlrohr werden dabei nur einzeln und nicht parallel mit Strahlung versorgt. Für die hier vorgestellten Messungen wurde das Strahlrohr U125/2 NIM genutzt, dessen Aufbau im Folgenden kurz erläutert wird. Bei dem Monochromator handelt es sich um einen *normal incidence monochromator* mit einer Armlänge von 10 m in *off-Rowland-Circle*-Montierung [91]. Dieser ist für höchste Auflösung im Spektralbereich von 8 bis 40 eV ausgelegt [92].

Der optische Aufbau des Strahlrohrs findet sich in Abbildung 4.5 und lässt sich in drei

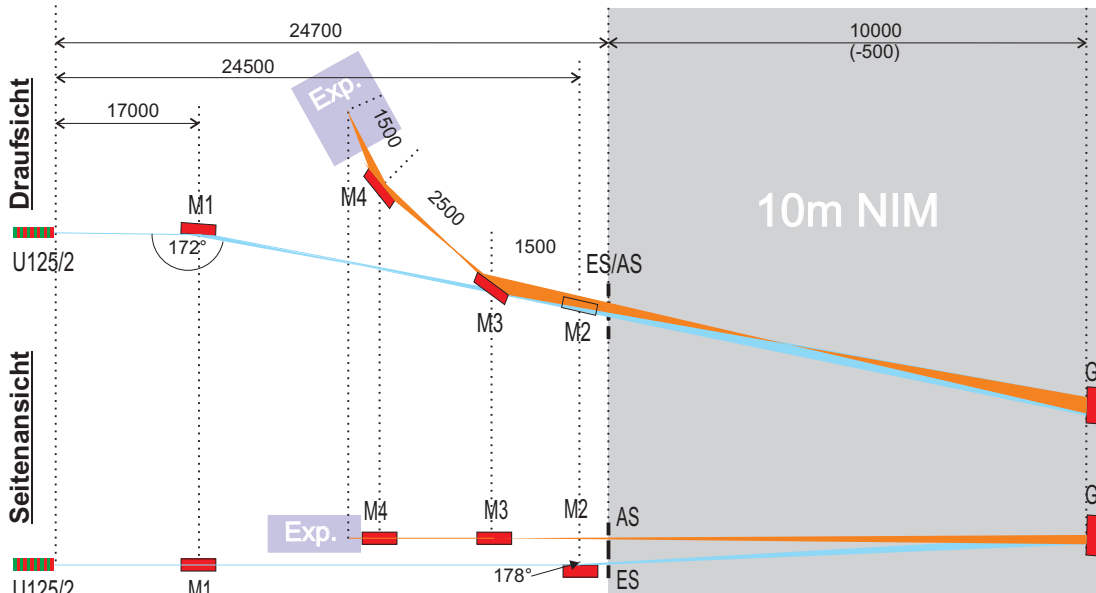


Abbildung 4.5: Optischer Aufbau des Strahlrohrs U125/2-NIM mit 10 m *normal incidence monochromator* NIM zur Selektion der Anregungswellenlänge nach [90]. Die Vorfokussieroptik aus M1 (Toroidspiegel) und M2 (plan-elliptischer Spiegel) fokussieren die Synchrotronstrahlung des Undulators U125/2 auf den Eintrittsspalt ES. Die Nachfokussieroptik, bestehend aus den beiden Toroidspiegeln M3 und M4, fokussiert die monochromatisierte Strahlung in die Experimentierkammer (Exp.) [89].

Teile gliedern. Den ersten Teil stellt die Vorfokussieroptik bestehend aus den Spiegeln M1 (Toroid) und M2 (plan-elliptisch) dar. Damit wird der Strahl auf den Eintrittsspalt des Monochromators, 200 mm hinter M2, fokussiert. Den zweiten Teil stellt die zehn Meter vom Eintrittsspalt entfernte Gitter-Kammer dar. In dieser sind im Normalfall drei Gitter montiert, wobei ein Wechsel zwischen den Gittern im laufenden Betrieb über die Beamline-Steuerung möglich ist. Im vorliegenden Fall waren zwei Gitter eingebaut, ein mit Platin beschichtetes Blaze-Gitter mit einer Strichzahl von 1200 l/mm und ein mit Gold beschichtetes Blaze Gitter mit 300 l/mm. Der dritte Platz der Gitter-Kammer war nicht belegt [89]. Die drei Gitter sind auf maximale Lichtausbeute optimiert. Die Auflösung reicht bei einer Spaltbreite von $2\text{ }\mu\text{m}$ und Verwendung des Gitters mit 2400 l/mm in der 2. Ordnung bis zu 250 000. Um dies zu erreichen, werden für den Bereich von 5 bis 40 eV Blaze-Gitter verwendet, auf welche der Strahl nahezu senkrecht trifft (normal incidence).

Zwischen einlaufendem und auslaufendem Strahl ergibt sich ein Winkel von 2° . Eintritts- und Austrittsspalt sind stufenlos von 0 bis 2000 μm einstellbar. Nach Passieren des Austrittsspalts wird die monochromatisierte Strahlung durch die Toroidspiegel M3 und M4 in die Experimentierkammer fokussiert. Das Strahlrohr wurde für den Fokus am Experiment bei einer Photonenenergie von 15 eV und unter Einsatz des 2400 l/mm Gitters optimiert [92].

Betriebsarten

Der Elektronenspeicherring BESSY II bietet derzeit vier verschiedene Betriebsarten an. Zum einen den *Multi-Bunch-Hybrid-Mode*: hier sind 350 der 400 verfügbaren Buckets mit Elektronen gefüllt und in der entstandenen Lücke wird ein Bucket als Single-Bunch gefüllt. Dieser ist mit 10 mA deutlich intensiver als die anderen Buckets, welche mit maximal $900\text{ }\mu\text{A}$ je Bucket gefüllt sind. Der Multi-Bunch-Hybrid-Mode kann sowohl für Pump-Probe-Experimente als auch für Experimente mit quasi-kontinuierlicher Bestrahlung verwendet werden.

Der zweite Betriebsmodus, *Multi-Bunch-3+1-Hybrid-Mode* genannt, entspricht weitgehend dem vorgenannten Multi-Bunch-Hybrid-Mode. Hier werden jedoch im Bereich der Multibunches 3 weitere Buckets mit annähernd der halben Intensität wie der des Single-Bunches generiert. Die zusätzlichen Pulse haben einen Abstand von 12 ns zueinander. Damit bietet sich dieser Modus verstärkt für Pump-Probe-Experimente an.

Ein weitere Betriebsmodus ist die *Single-Bunch-Operation*. Hier wird nur ein Bucket befüllt und es ergibt sich ein wiederkehrender Puls, etwa alle 800 ns (genau 800.5515 ns). Das Verhältnis der Elektronen im gefüllten Bucket zu den Elektronen in den restlichen Buckets liegt bei 10^4 . Damit steht ein einzigartiger Modus speziell für zeitaufgelöste Experimente zur Verfügung, der jedoch nur zweimal zwei Wochen im Jahr angeboten wird. Dieser Modus ist extrem zeitkritischen Experimenten vorbehalten.

Als letzten Betriebsmodus stellt BESSY II noch den *Low- α -Multi-Bunch-Hybrid-Mode* zur Verfügung. Hier wird die Länge der Elektronenpakete verkürzt, was zu kohärenter Synchrotronstrahlung im THz-Bereich und zu Pulsdauern von 1-2 ps (sonst ca. 30 ps) führt.

Die Standardbetriebsart des BESSY II ist der schon genannte *Multi-Bunch-Hybrid-Mode* mit dem auch die in dieser Arbeit vorgestellten Daten aufgenommen wurden. Aufgrund vorhergehender Laboruntersuchungen mit einem Fluor-Excimer-Laser wur-

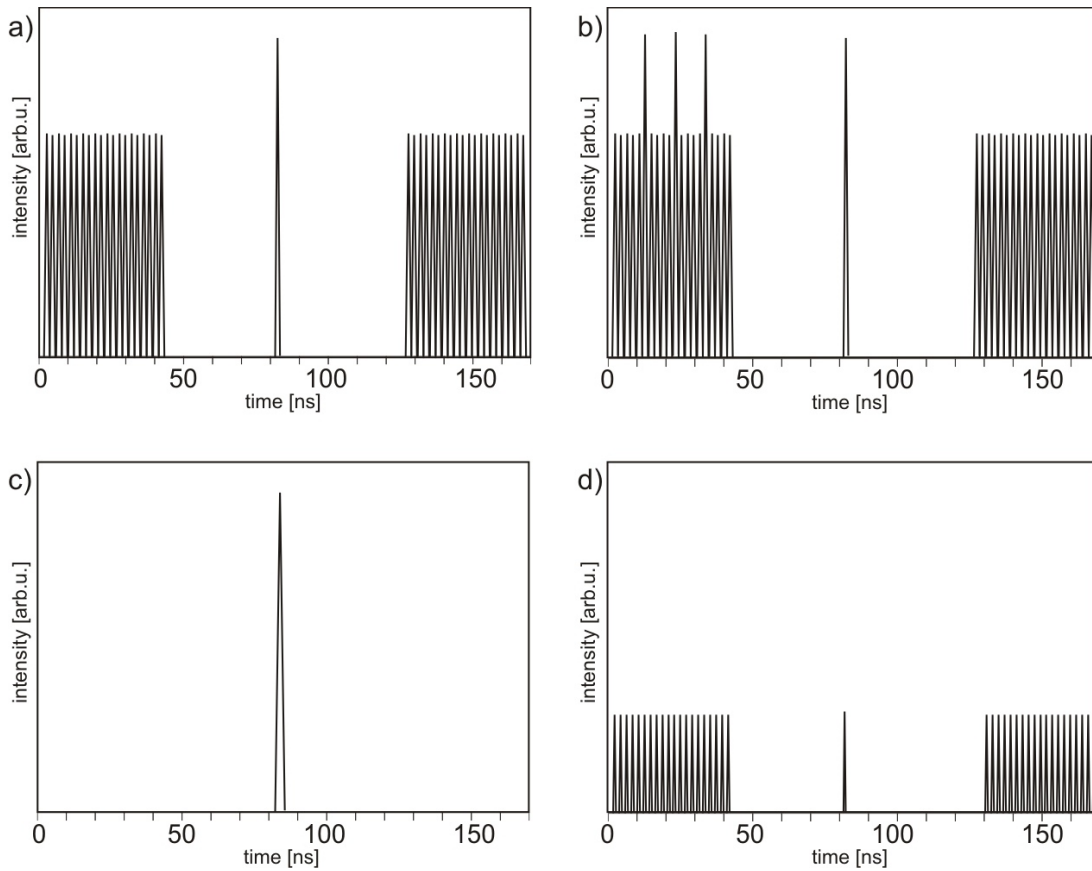


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Füllmuster für die vier Betriebsarten des BESSY II. a) Multi Bunch Hybrid Mode, b) Multi Bunch 3+1 Hybrid Mode, c) Single Bunch Operation, d) Low α Multi Bunch Hybrid Mode.

den Lebensdauern im Bereich von 1 ns erwartet [93]. Die Dauer des von BESSY II bereitgestellten Einzelpulses zur Anregung der Lumineszenz liegt mit etwa 30 ps deutlich darunter und auch das Zeitfenster zwischen Einzelpuls und Multibunch-Bereich ist mit 50 ns hinreichend groß.

4.3 Vakuumkammer und Messzelle

4.3.1 Vakuumkammer

Alle Messungen fanden im VUV-Spektralbereich statt (*Vakuum Ultra Violett*). Da VUV-Licht von der Luft sehr gut absorbiert wird, wurde der Aufbau so konstruiert, dass fast alle benötigten Komponenten im Vakuum genutzt werden konnten. Dazu wurde an das Strahlrohr eine Vakuumkammer angeschlossen, in bzw. an welche die Proben und Detektoren montiert wurden. Die Kammer verfügte über eine eigene Pumpvorrichtung, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Scrollpumpe. Wie später noch erläutert, wurden die Proben nach den Messungen über die Kammer abgepumpt. Um dabei eine Kontamination des Strahlrohrs mit Kohlenwasserstoffen zu vermeiden, wurden Kammer und Strahlrohr über ein Magnesiumfluoridfester räumlich voneinander getrennt. Um eine Gefährdung der Experimentatoren durch die Inhalation

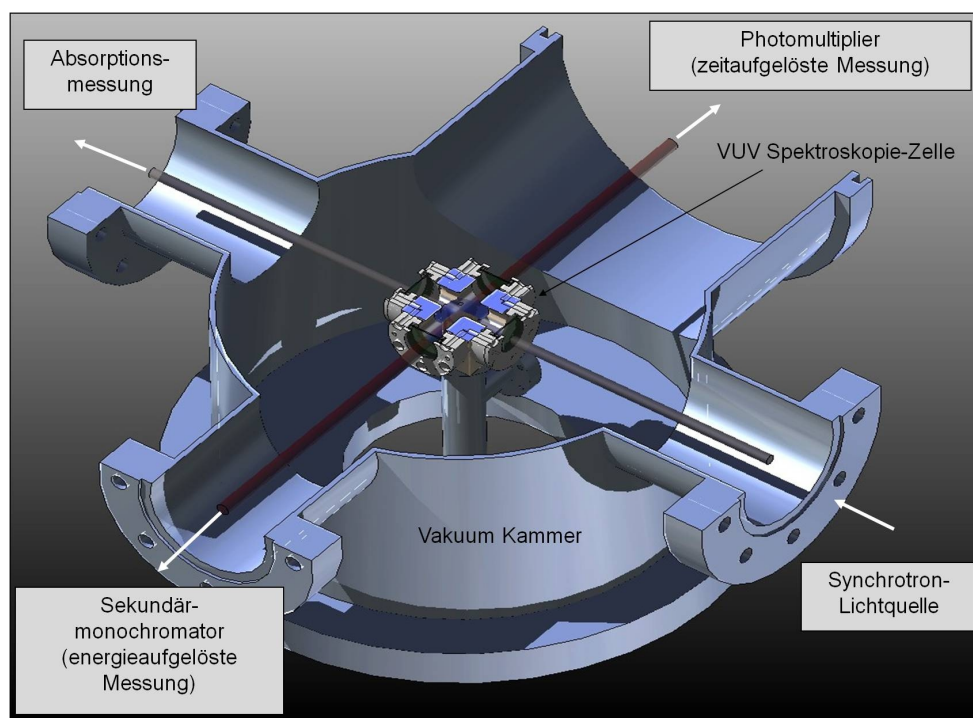


Abbildung 4.7: Schnittdarstellung der verwendeten Absorptionszelle in der Vakuumkammer

von Nanopartikeln auszuschließen, wurde die Abluft der Pumpen über das Abluftsystem von BESSY II vom Messplatz abgeführt.

4.3.2 Messzelle

Diamantoide besitzen, wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, einen relativ hohen Dampfdruck. Das Heizen der Diamantoide bietet sich damit als einfache Möglichkeit an, um diese in die Gasphase zu überführen. Eine mögliche Dissoziation der Diamantoide wäre dabei nach Kazanskii et al. [94] erst ab etwa 650 °C und damit weit über den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen, zu beachten. Bei einem definierten Volumen hat die Messung in der Gasphase unter anderem den Vorteil, dass nur eine sehr geringe Probenmenge benötigt wird. Diese Begrenzung des Volumens erfolgt im vorliegenden Fall über die Nutzung einer Messzelle. Da die zu charakterisierende Lumineszenz der Diamantoide im Spektralbereich des VUV liegt, muss der gesamte Strahlenverlauf von der Strahlungsquelle zur Probe und von dort zu den Detektoren im Vakuum liegen. Um dies zu erreichen, wurden die Proben in der Messzelle, wie in Abb. 4.7 schematisch dargestellt, in die Vakuumkammer eingebracht. Der prinzipielle Aufbau der Messzelle hat sich bereits bei der Aufnahme der Absorptionsdaten bewährt [95] und wurde für diese Arbeit angepasst. Neben der Absorptionsmessung sind nun zeitgleich auch energie- und zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen möglich.

Die Zelle selbst besteht aus einem CF 16-Würfel. Um die Absorptionsstrecke zu verlängern ist der Würfel in Strahlrichtung mit einem 76 mm langen CF 16-Rohrstück erweitert. Die resultierende Länge der Zelle beträgt 127 mm und stellt gleichzeitig die Länge der Absorptionsstrecke dar. Diese ist vergleichbar mit dem in [95] genutzten Aufbau zur Bestimmung der Absorptionsdaten. Durch Verwendung des Würfels als Grundelement

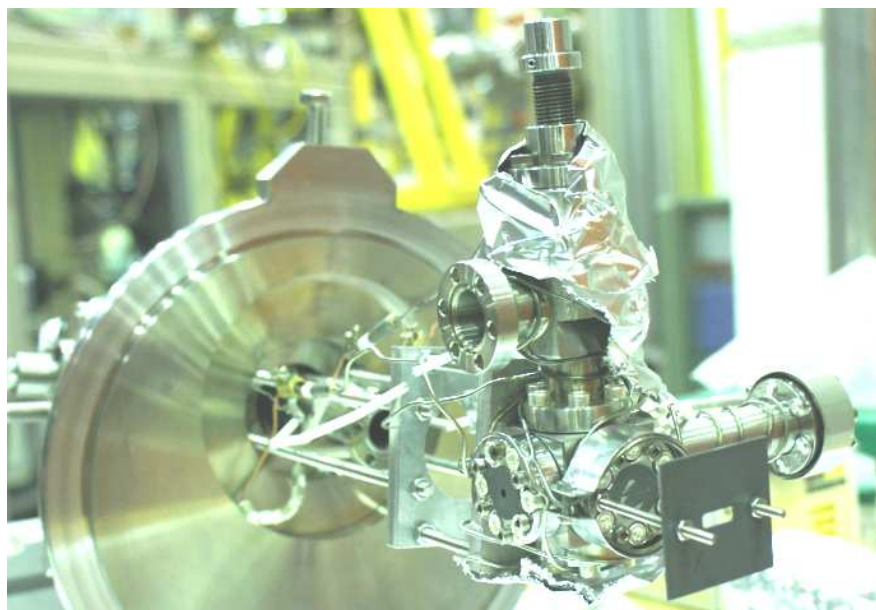


Abbildung 4.8: Bild der verwendeten Messzelle für die Absorptions- und Lumineszenzmessungen.

ließen sich horizontal, senkrecht zum Strahlverlauf zwei weitere Fenster einbauen über welche die Lumineszenzmessungen erfolgen. Zusammen mit dem Eintritts- und dem Austrittsfenster der Absorptionsmessung ergeben sich insgesamt vier Fenster. Die Zelle hat auf der oberen Seite ein kupfergedichtetes Ventil. Damit ist es möglich, die Probe in die Zelle einzubringen, ohne diese zu demontieren oder zu dejustieren. Das Be- und Entlüften der Messzelle erfolgt ebenfalls über dieses Ventil, weshalb es sich über eine mechanische Vakuumdurchführung von außen bedienen lässt. Der verbleibende untere Flansch des Würfels ist mit einem Blindflansch verschlossen. Dadurch, dass der Würfel eingangsseitig verwendet wird, wird eine maximale Lumineszenzausbeute erreicht, da die Absorption hier am höchsten ist.

Aus der Verwendung der Messzelle für die Lumineszenz- und Absorptionsmessungen ergeben sich verschiedene Anforderungen an die Zelle. Für den Einsatz in einer Vakuumkammer bei gleichzeitigem Überdruck in der Zelle durch das Verdampfen der Probe, muss die Zelle selbst vakuumdicht sein. Die Zelle sollte in beide Richtungen vakuumdicht sein, da die verfügbare Probenmenge in vielen Fällen sehr gering ist und eine Belüftung der Kammer zu Justagezwecken auch mit verdampfter Probe in der Zelle möglich sein sollte. Des Weiteren müssen die Fenster der Zelle im VUV-Spektralbereich transparent sein und die Zelle muss über eine Heizung verfügen, um die Probe in die Gasphase überführen zu können.

Konstruktion der Fenster

Bei den zuvor genannten Anforderungen an die Messzelle fällt den Fenstern eine besondere Bedeutung zu: Diese sollten thermisch sehr stabil, in beide Richtungen druckfest und im VUV-Spektralbereich transparent sein. Da diese Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Vakuumfenstern nicht erfüllt werden, kam eine Eigenkonstruktion zum

Einsatz, die schon in früheren Arbeiten Verwendung fand [6].

Die Fenster sind, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, aus einem zweiteiligen Rahmen aufgebaut, in den die Scheibe mittels zweier O-Ringe eingespannt wird. Die beiden Rahmenteile aus Edelstahl werden durch Titanschrauben miteinander verbunden. Durch die Verwendung verschiedener Materialien wird der Effekt des Kaltverschweißens zwischen Schrauben und Rahmen vermieden. Das Innenteil des Rahmens (in Richtung der Zelleninnenseite) ist aus einem CF 16-Blindflansch gefräst und kann unter Nutzung einer Kupferdichtung an die Zelle geschraubt werden. Zur Montage des zweiten Rahmenteils wurden auf der Oberseite sechs zusätzliche Gewindelöcher gebohrt. Diese Konstruktion ermöglicht es, dass Fenster auch im zusammengebauten Zustand an der Messzelle zu montieren. Der zweite Rahmenteil ist auch aus einem CF 16-Flansch gefräst, dessen Löcher soweit vergrößert wurden, dass die Köpfe der Schrauben für die Zellenmontage keinen Kontakt zum oberen Rahmenteil haben. Entsprechend den Gewindebohrungen des unteren Rahmenteils finden sich passende Bohrungen, um beide Rahmenteile zu verbinden. Zur Aufnahme des Fensterglases ergibt sich beim Zusammensetzen der beiden Rahmenteile eine passende Nut. Dabei wird das Fenster zwischen zwei O-Ringen eingespannt, deren optimale Positionierung auf beiden Seiten durch eine Mulde gewährleistet ist. Die O-Ringe gleichen beim Heizen der Zelle auch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Zelle und Fenstermaterial aus.

In dieser Arbeit wurden erstmals O-Ringe aus dem Perfluorelastomer (FFKM) V96 der Firma Höfert/Spezialdichtungen als Fensterdichtung genutzt. Diese weisen im Bereich von -20°C bis 270°C nur geringe Änderungen der physikalischen Eigenschaften auf [96]. Die in den vorangegangenen Messungen verwendeten *Kalrez*-O-Ringe (DuPont) sind bis 170°C temperaturstabil und beginnen um 200°C auszugasen und nach kurzer Zeit brüchig zu werden. Diese Effekte konnten bei den jetzt verwendeten Ringen nicht beobachtet werden.

Als Fenstermaterial kam Magnesiumfluorid (MgF_2) zum Einsatz. Die Transmissionskurve von MgF_2 findet sich in Abbildung 4.10. Magnesiumfluorid ist bei einer Dicke von 1 mm bis 10 eV mindestens zu 60 % transparent und absorbiert gleichzeitig im infraroten Spektralbereich. Das bedeutet, die Fenster sind im VUV-Spektralbereich transparent,

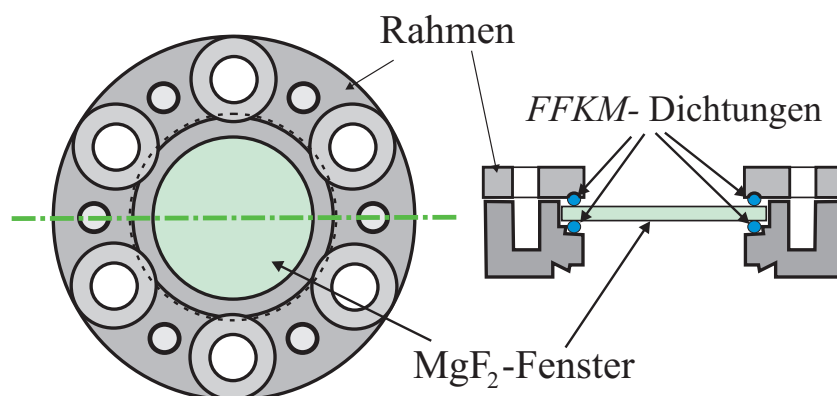


Abbildung 4.9: Schematischer Aufbau eines Fensters der Absorptionszelle. Die Scheibe wird mit zwei O-Ringen zwischen den beiden Rahmenteilen gehalten. Die O-Ringe dichten dabei in beide Richtungen. Das Fenster kann im zusammengebauten Zustand wie ein kommerzielles CF 16-Fenster montiert werden.

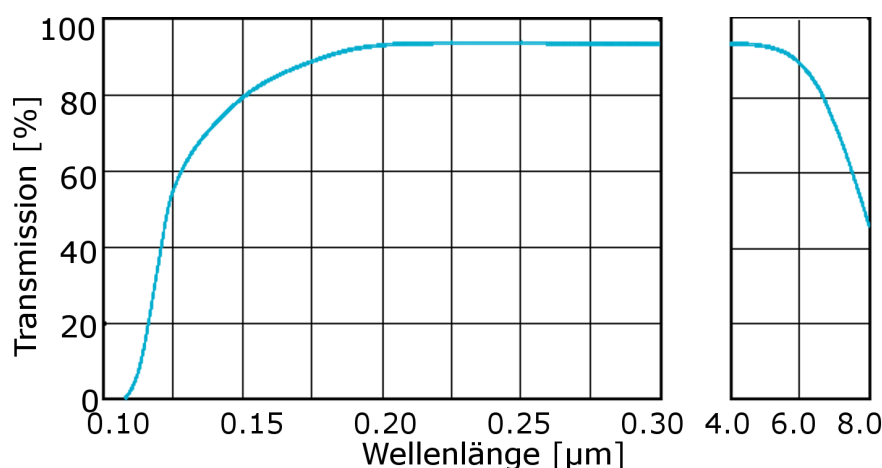


Abbildung 4.10: Transmissionskurve für Magnesiumfluorid (MgF_2) bei einer Dicke von 1 mm. [97]

lassen sich gleichzeitig gut heizen und nehmen schnell die Temperatur der Messzelle an. Dies verhindert ein Kondensieren der Probe an den Fenstern.

Messzellen-Heizung

Das Heizen der Messzelle ist notwendig, um die Probe im Inneren in die Gasphase zu überführen. Dazu ist die Zelle gleichmäßig mit Heizdrähten umwickelt. Für einen guten thermischen Kontakt sind diese straff gespannt. An sensiblen Stellen, wie den Flanschen und den Fenstern, werden die Heizdrähte zusätzlich mit Halteklammern fixiert. Für höhere Temperaturen über 130°C wurde die gesamte Messzelle zusätzlich mit Aluminiumfolie umwickelt, um die nach außen abgegebene Wärme wieder auf die Zelle zu reflektieren. Dies führt zu einem effizienten und relativ schnellen Heizprozess, jedoch wirkt die Folie beim Abkühlen der Messzelle als Hitzeschild und verlängert die Abkühldauer wesentlich.

Die Temperatur der Messzelle wird mit einem Thermoelement Typ-K gemessen. Die Regelung übernimmt ein Temperaturregler. Referenz zur Steuerung ist die Temperatur des Heizdrahts, gewonnen über einen zweiten Thermoelement. Messzelle und Heizdraht können so keinen hohen Temperaturgradienten aufweisen. Thermische Spannungen an der Zelle, die zur Beschädigung der Fenster führen könnten, werden damit vermieden.

Die Verbindung der Heizdrähte und der Thermoelemente nach außen erfolgt über entsprechende elektrische Vakuumdurchführungen. Innerhalb der Kammer sind die einzelnen Drähte mit Keramikelementen gegeneinander isoliert. Notwendige elektrische Verbindungen in der Kammer sind ausschließlich mit vakuumtauglichen Silber- bzw. Titanklemmen realisiert. Die Verwendung vakuumtauglicher Materialien verhindert die Kontamination der Messzelle und damit der Proben, durch Ausgasen.

Name der Diamantoiden	T [$^{\circ}$ C]	E_A [eV]
Adamantan	20	6.59 / 6.80 / 7.13
Diamantan	75-80	6.76 / 6.84
Triamantan	85-105	6.78
[121]Tetramantan	142-150	6.88
[123]Tetramantan	135-145	5.98 / 6.41 / 6.80
[1(2)3]Tetramantan	143-148	5.99 / 6.41 / 6.90
[1213]Pentamantan	155-161	6.12 / 6.31 / 6.77
[12(1)3]Pentamantan	156-163	6.20 / 7.88
[1(2,3)4]Pentamantan	154-162	5.93 / 6.36 / 7.13

Tabelle 4.1: Verwendete Probertemperaturen und Anregungsenergien (E_A).

Aufhängung der Messzelle in der Vakuumkammer

Die Messzelle ist, wie in Abbildung 4.8 zu erkennen, über vier horizontale 5 mm-Gewindestangen, die senkrecht zur Strahlrichtung angeordnet sind, mit einem Halteflansch verbunden. Durch diese Konstruktion kann die Lage der Messzelle in der Horizontalen an die Strahllage angepasst werden. Gleichzeitig ergibt sich ein geringer thermischer Kontakt zwischen Zelle und Vakuumkammer bei hoher mechanischer Stabilität. Diese ist notwendig, damit sich die Position der Messzelle gegenüber dem Strahl auch bei kräftiger Betätigung des Zellenventils nicht verändert.

Der Halteflansch ist eine Spezialkonstruktion und erlaubt eine Anpassung der vertikalen Zellenposition. Die relative Lage der Messzelle zum Sekundärelektronenvervielfacher für die zeitaufgelöste Lumineszenzmessung wird von einer solchen Positionsänderung nicht beeinflusst, da dieser konstruktionsbedingt zusammen mit der Messzelle verschoben wird.

Betrieb der Messzelle

Der Einsatz der Messzelle erfolgt für alle Messungen nach dem folgenden Schema: Zuerst wird die Messzelle außerhalb der Vakuumkammer mit der Probe gefüllt und anschließend am Halteflansch in die Kammer eingebracht und positioniert. Anschließend wird die Vakuumkammer gepumpt. Während des Pumpvorgangs wird das Ventil der Messzelle mehrfach vorsichtig kurz geöffnet, damit enthaltene Luft entweichen kann. Falls benötigt, kann die Zelle nun langsam geheizt werden. Im Druckbereich von $3 \cdot 10^{-5}$ mbar wird die Zelle nochmals kurz über das Ventil geöffnet, um eventuell vorhandene Fremdstoffe zu entfernen. Die verwendeten Temperaturen für die Messungen an den vermessenen Proben finden sich in Tabelle 4.1. Dabei wurde das Absorptionssignal als grobe Abschätzung für den passenden Dampfdruck (~ 0.1 mbar) genutzt.

Nach den Messungen wird das Ventil vollständig geöffnet und die Messzelle ausgebacken. Die Temperatur der Messzelle wird dazu um $25\text{-}30^{\circ}\text{C}$ gegenüber der Messtemperatur erhöht. Das Ausbacken erfolgt über einen Zeitraum von ein bis zwei Stunden. Die Zelle wird von Zeit zu Zeit geschlossen und über die Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird geprüft, ob noch Reste der Proben in der Messzelle nachweisbar sind. Kann dies ausgeschlossen werden, wird Messzelle abgekühlt und die Vakuumkammer anschließend belüftet. Diese Prozedur wurde für alle gemessenen Proben angewendet.

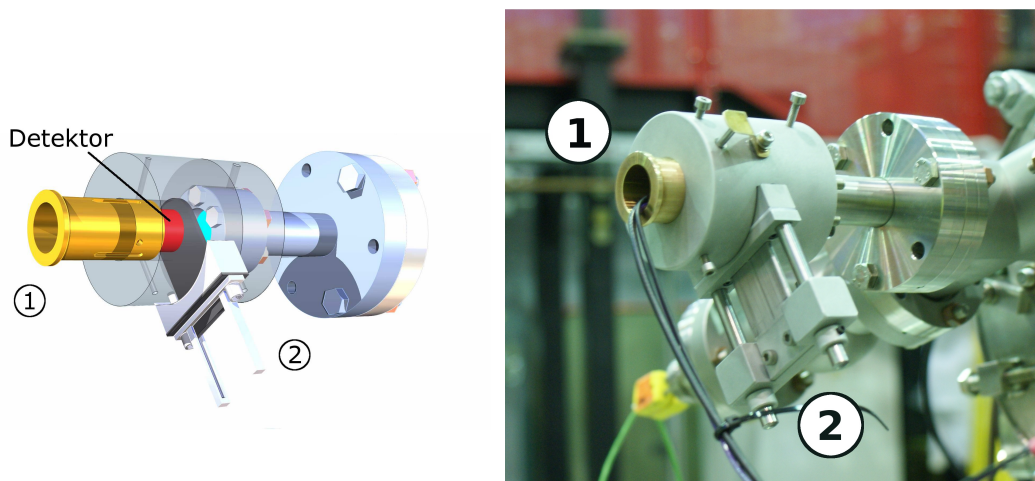


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung und Anwendung der Detektorhalterung für den Sekundärelektronenvervielfacher. (a) zeigt die Entwurfsdarstellung der Halterung. Ist die Vakuumkammer geöffnet, wird der Detektor durch die Halterung vor Umgebungslicht geschützt. Die Detektor-Hülse (1) wird dazu aus der Messposition gezogen und der Verschluss (2) verschlossen. (b) zeigt den Detektor in Messposition. Der Verschluss ist hier geöffnet und der Detektor liegt plan am Quarzfenster an.

Detektor-Halterung

Der verwendete Sekundärelektronenvervielfacher R7400P-06 der Firma Hamamatsu ist ein handselektierter Detektor für die Einzelphotonenmessung. Er weist auch im sichtbaren Bereich eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit auf und darf nicht dem Tages- bzw. Umgebungslicht ausgesetzt werden.

Für eine optimale Messung wäre es zweckmäßig, den Detektor so nah wie möglich an der Messzelle, also im Vakuum zu positionieren. Dies war jedoch aus verschiedenen Gründen nicht möglich. Zum Einen ist der Detektor selbst nicht vakuumtauglich. Zum Anderen musste die Messzelle zum Befüllen jedesmal ausgebaut werden und der Detektor wäre beim Öffnen der Vakuumkammer dem Umgebungslicht ausgesetzt. Daher wurde eine Halterung entworfen, die es ermöglicht den Detektor für Umbauten vor Licht geschützt zu lagern, ihn aber dennoch für alle Messungen in der gleichen Position zu halten. Die Halterung ist wie in Abbildung 4.11 zu sehen, an der Aussenseite der Kammer angebracht.

In der Halterung ist der Detektor durch Gewindestifte in einer passgenau gefertigten Hülse fixiert. Diese Hülse kann in der Halterung zwei Positionen einnehmen. Für eine definierte Bewegung der Hülse zwischen den Positionen ist in die Außenseite der Hülse eine Führungsnut gefräst. In dieser läuft ein an der Halterung befestigter Stift. Anfangs- und Endpunkt der Nut bestimmen die beiden Positionen der Halterung. Ein mit Teflon gegen Umgebungslicht abgedichteter Verschluss schützt den Detektor vor Lichteinfall aus der Kammer, wenn diese geöffnet wird. Dabei sind die Gleitschienen des Verschlusses mit Stopperrn begrenzt, so dass die Hülse bei geöffnetem Verschluss gerade darunter durchgeschoben werden kann. Der Hülsendurchmesser ist nur um einen Hundertstel Millimeter größer als der des Detektorsockels. Lichteinfall von der Rückseite wird damit fast vollständig vermieden. Um ein Verkanten zwischen Hülse und Halterung zu vermeiden, ohne dabei Fett einzusetzen, wurden verschiedene Materialien für die Einzelteile gewählt. Die Hülse besteht aus Messing, welches schmierend gegenüber dem

Aluminium wirkt, aus dem der Rest der Halterung gefertigt ist. Die Halterung ist zur Montage auf einem CF-16 Flansch vorgesehen und wird mit drei Schrauben fixiert. Alle Aluminiumteile sind vollständig eloxiert. Dies führt zu einer poröse Oberfläche, die Reflektionen an den Bauteilen durch einfallendes Licht verhindert. Abbildung 4.11(a) zeigt den Detektor vollständig geschützt in der Halterung. Der Verschluss verhindert Lichteinfall. Abbildung 4.11(b) zeigt die Messposition, der Verschluss ist geöffnet und die Hülse ist ganz nach vorn geschoben. Der Detektor liegt plan auf dem Quarzfenster der Experimentierkammer auf. Dadurch werden Strahlungsverluste durch Absorption in der Atmosphäre minimiert. Das Quarzfenster (Fused Silica) der Firma VACOM erfüllt dabei noch eine weitere Aufgabe. Da es erst ab ca. 200 nm transparent ist, wird Streulicht z.B. vom Synchrotronstrahl, unterhalb dieser Wellenlänge unterdrückt. Um den großen Abstand zwischen Detektor und Messzelle zu kompensieren, ist zwischen beiden eine Magnesiumfluoridlinse positioniert.

Die Halterung schützt den Detektor gut vor Umgebungslicht und er kann in dieser auch bei Tageslicht aufbewahrt werden. Da der Detektor jedoch empfindlich für Einzelphotonen ist, können die Messergebnisse über die weiße Verschluss-Dichtung aus Teflon und Streulicht von hinten verfälscht werden. Während der Messungen wurde die Halterung daher zusätzlich mit einem schwarzen Tuch abgedeckt.

4.4 Zeitaufgelöste Messungen

Die Messungen zur Bestimmung der Lebensdauern wurden nach dem Prinzip der zeitaufgelösten Einzelphotonenmessung (siehe auch 3.4.1) durchgeführt. Die Detektion der emittierten Photonen erfolgte mit einem senkrecht zum Synchrotronstrahl montierten Sekundärelektronenvervielfacher vom Typ R7400P-06 der Firma Hamamatsu. Das P in der Typenbezeichnung gibt dabei an, dass dieser Detektor handselektiert wurde und besonders für die Einzelphotonenmessung geeignet ist. Aufgrund seiner sehr kurzen Anstiegszeit von typischerweise unter 0.78 ns eignet er sich zur Bestimmung kurzer Lebensdauern. Der R7400P-06 ist über einen weiten Bereich von 160 nm bis 600 nm empfindlich. Um den detektierten Raumwinkel zu vergrößern, wurde zwischen Photomultiplier und Absorptionszelle eine Magnesiumfluoridlinse verwendet. Die weitere Signalverarbeitung ist in Abb. 4.12 skizziert. Das Signal des Photomultipliers wird

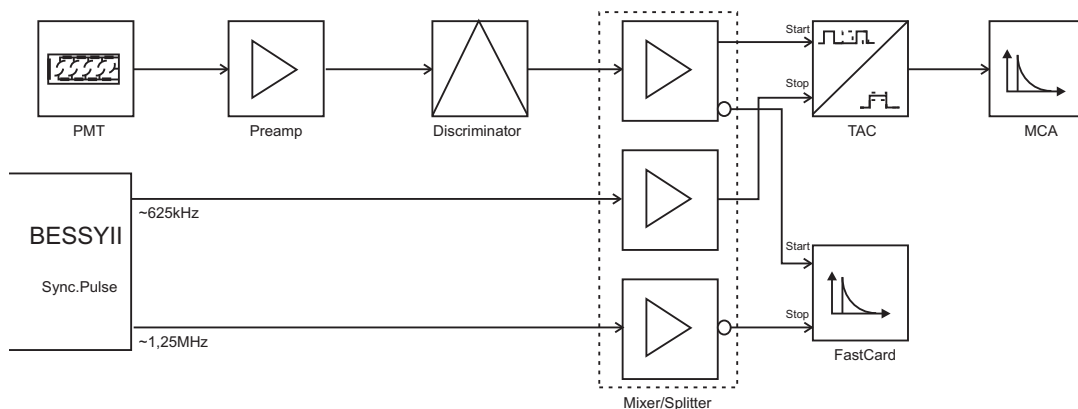


Abbildung 4.12: Prinzipschaltbild des Messaufbaus zur Lebensdauerermessung

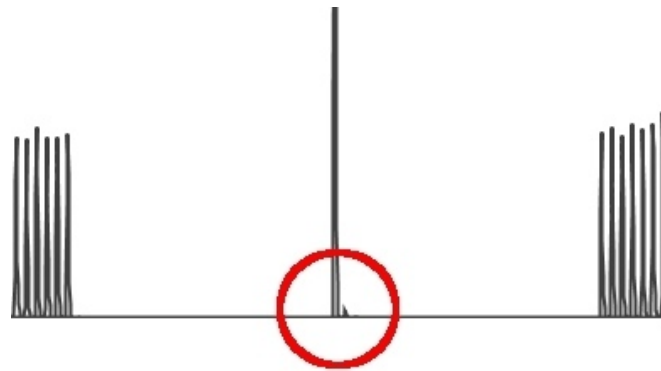


Abbildung 4.13: Abweichendes Füllmuster des Multi Bunch Hybrid-Betriebs am BESSY II. Der dargestellte Nebenpuls entsteht, wenn Elektronen aus dem vorgesehenen Kanal abwandern und sich im Nachbarkanal sammeln (Ausschnitt einer Aufnahme der Beamlinestatistik vom 18.06.2010, 06:59 Uhr).

über einen Vorverstärker (HFAC-26, Becker & Hickl GmbH) in einen Diskriminator gegeben und von dort in einen Verteilverstärker. Von hier an wird das Signal mit zwei unabhängigen Systemen weiterverarbeitet.

Das eine System bietet eine hohe zeitliche Auflösung von bis zu 2,5 ps und besteht aus einer Kombination von Zeit-zu-Amplituden-Konverter (TAC) und Vielkanalanalysator (MCA). Das zweite System ist ein *multiple-event-time-digitizer*, Modell P7887 von Fast ComTec GmbH mit einer Auflösung von 250 ps. Dieser duale Aufbau ist dazu gedacht, mit der TAC-MCA-Kombination sehr genaue Lebensdauermessungen durchzuführen, während der zweite Strang unabhängig zu Analyse Zwecken verwendet werden kann. Aufgrund der wesentlich höheren Statistik konnten über die Messkarte zwei am BESSY II zeitweise auftretende Effekte schnell erkannt werden, die die Messung verfälscht hätten. Zum Einen verschob sich der von BESSY II generierte und für die Messung wichtige Synchronpuls zeitweise. In diesem Fall musste die Messung abgebrochen werden, die Daten waren nicht verwertbar. Der zweite Effekt ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Der dargestellte Nebenpuls entsteht, wenn Elektronen aus dem vorgesehenen Kanal abwandern und sich im Nachbarkanal sammeln. Die zeitliche Differenz zwischen beiden Kanälen beträgt ca. 2 ns. Aus der resultierenden Doppelanregung durch Haupt- und Nebenpuls ergibt sich in diesem Fall eine Verfälschung der Messdaten, die bei der Auswertung berücksichtigt werden musste.

In allen Fällen wurde die Messung mit dem BESSY II-Synchronsignal getriggert. Dabei konnte die Messkarte aufgrund der höheren internen Verarbeitungsgeschwindigkeit durch jeden Umlaufpuls, also mit einer Frequenz von etwa 1,25 MHz, getriggert werden, während die TAC/MCA-Kombination etwas mehr Verarbeitungszeit benötigte und nur bei jedem zweiten Umlauf also etwa 625 kHz, gestartet wurde. Die Daten des Digitizers können zusammen mit den vom Beamlinecomputer bereitgestellten Positionsangaben des Primärmonochromators zur Erstellung von Lumineszenzausbeutespektren genutzt werden.

Aufnahme der Apparatfunktion

Um aus den gewonnenen Daten der zeitaufgelösten Messungen die Lebensdauern der angeregten Zustände bestimmen zu können, ist es notwendig diese zu entfalten. Die Apparatfunktion, im Folgenden auch Instrumentenfunktion genannt, stellt bei einer solchen Entfaltung die Impulsantwort des gesamten experimentellen Aufbaus für den Fall dar, dass sich keine Probe in der Messzelle befindet. Im Idealfall sollte der Aufbau dabei unverändert bleiben. Da der Detektor im vorgestellten Aufbau senkrecht zur Strahlrichtung montiert war, ergaben Leermessungen jedoch nur Zählraten im Bereich der Dunkelpulsrate des Detektors. Daher wurde ein Streukörper in Form eines aufgerauten MgF_2 -Fensters in der Messzelle positioniert. Magnesiumfluorid ist in diesem Wellenlängenbereich transparent und sollte keine Lumineszenz aufweisen. Um die wesentlich höhere Intensität des Streulichts gegenüber dem der gemessenen Lumineszenz auszugleichen, wurde zusätzlich eine Blende zwischen Zelle und Detektor eingefügt. Abbildung 4.14 zeigt eine aufgenommene Apparatfunktion für den experimentellen Aufbau bei einer Anregungsenergie von 6.5 eV.

4.5 Energieaufgelöste Messungen

4.5.1 Energieaufgelöste Lumineszenzmessung

Die Aufnahme der energieaufgelösten Spektren wurde in Kooperation mit der AG Ehresmann der Universität Kassel durchgeführt, welche den verwendeten Sekundärmonochromator und fachliche Unterstützung während der Messungen zur Verfügung stellte. Funktionsprinzip und Aufbau des Monochromators nach dem Vorbild von Seya und Namioka sind in der Literatur beschrieben [98, 99, 100]. Im Folgenden sollen kurz die Eckdaten des verwendeten Monochromator-Detektor-Systems genannt werden. Für ei-

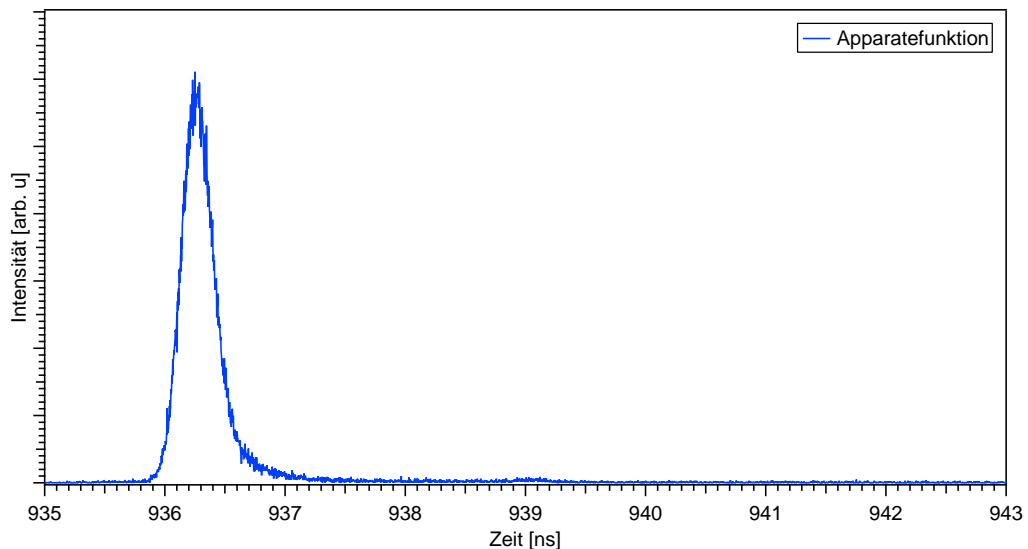


Abbildung 4.14: Aufgenommene Apparatfunktion des experimentellen Aufbaus bei einer Anregungsenergie von 6.5 eV.

ne detaillierte Beschreibung sei auf die Dissertation von Philipp Reiss [101] verwiesen. Verwendet wurde ein sphärisches Reflexionsgitter (Rowland-Gitter) Typ 52025BK01-420R der Firma Richardson Gratings mit einem Krümmungsradius von 994,5 mm und einer aluminiumbeschichteten Fläche von 96 x 96 mm². Das Gitter mit 600 l/mm wurde mit einem Winkel von 3,4° für 200 nm geblazt. Die Spektralbereich des Gitters und damit des Monochromators kann im Allgemeinen anhand der Blazewellenlänge wie folgt abgeschätzt werden [102].

$$\lambda_{min} \simeq \frac{2}{3} \cdot \lambda_{blaze} \quad (4.7)$$

$$\lambda_{max} \simeq \frac{3}{2} \cdot \lambda_{blaze} \quad (4.8)$$

Daraus ergibt sich mit $\lambda_{blaze} = 200$ nm ein Spektralbereich von ca. 133 nm bis 300 nm bzw. 4,13 eV bis 9,3 eV. Jenseits dieser Grenzen fällt die Ausbeute des Gitters unter 40% des Maximums.

Zur Aufnahme der Spektren kam ein Detektorsystem der Firma Surface Science Instruments zum Einsatz. Es handelt sich um ein positionssensitives Einzelphotonen-Detektorsystem vom Typ Quantar Technology Series 2601. Dieses ist kombiniert mit einem Detektor vom Typs F4146M der Firma ITT Defense Technology Corporation; Electro-Optical Products Tube and Sensor Laboratories. Im Detektor werden mittels einer vakuum-versiegelten Bialkali-Photokathode (CsTe) durch das einfallende Licht Photoelektronen generiert und anschließend über eine Mikrokanalplatte (MCP) als Elektronenvervielfacher verstärkt. Der Detektor ist für Lumineszenzmessungen im VUV- bis UV-Bereich ausgelegt und im Wellenlängenbereich von 160 bis 300 nm [13] empfindlich. Bei einer Kanalbreite von etwa 25 μ m ergibt sich theoretisch ein spektrales Auflösungsvermögen von etwa 0.04 nm bzw. 1.2 meV in der ersten Ordnung bei der Blazewellenlänge von 200 nm. [102]

Aufgrund der geometrischen Eigenschaften des Monochromators war es nicht möglich, den gesamten Spektralbereich auf einmal auf dem Detektor abzubilden, so dass die in dieser Arbeit gezeigten Spektren aus mehreren Einzelspektren zusammengesetzt sind.

4.5.2 Absorptionsmessung

Neben den schon genannten Messmethoden war für den experimentellen Aufbau die Möglichkeit der Absorptionsmessung vorgesehen. Zum Einen kann geprüft werden, ob sich die Probe schon in der Gasphase befindet, zum anderen kann über die aufgenommenen Absorptionsspektren auf eventuelle Verunreinigungen der Proben, z.B. durch Reste anderer Proben bei ungenügendem Ausheizen der Messzelle, geschlossen werden. Die Absorptionsmessung erfolgte durch Messen des transmittierten Lichts durch die Zelle einmal mit und einmal ohne Probe. Der Absorptionsquerschnitt σ kann dann nach dem Lambert-Beer Gesetz mit der Basorptionslänge l und der Teilchenzahl N 4.9 aus den gewonnen Intensitäten I_0 und I_S wie folgt ermittelt werden

$$\frac{I_S}{I_0} = e^{-\sigma \ell N} \quad (4.9)$$

Stellt man die Gleichung 4.9 nach σ um erhält man

$$\sigma = \frac{1}{\ell N} \ln\left(\frac{I_0}{I_S}\right) \quad (4.10)$$

Zur Messung der Transmission wurde direkt am Austrittsfenster der Messzelle eine Photodiode in Strahlage montiert. Die verwendete Photodiode ist eine Gallium-Phosphat-Diode vom Typ EPD-440-0-2.5 der Firma EPIGAP Optoelektronik GmbH und hat eine Detektionsfläche von $2,5 \times 2,5 \text{ mm}$, wobei die effektiv nutzbare Fläche bauartbedingt mit $4,8 \text{ mm}^2$ angegeben ist [103]. Durch Entfernen des UV-Fensters der Photodiode ließ sich der detektierbare Wellenlängenbereich im Experiment von ursprünglich 190-570 nm [104] auf etwa 114-570 nm erweitern. Die untere Grenze bei 114 nm ergibt sich aus der bei dieser Wellenlänge einsetzenden Absorption der Magnesiumfluoridfenster. Um Reflexionen zurück in die Zelle und somit eventuelle Mehrfachanregungen der Probe zu vermeiden, wurde die Diode leicht verkippt montiert. Da die Quantenausbeute bis zu einem Neigungswinkel von 135 Grad mindestens 50% beträgt [103], sind auch in dieser Lage gute Messungen möglich.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion der zeitaufgelösten Messungen

Die technischen Aspekte der Datenaufnahme wurden bereits in Abschnitt 4.4 erläutert. In diesem Kapitel soll es daher zuerst um die Methodik der Datenaufbereitung und Auswertung gehen. Im Anschluss werden die gewonnenen Lebensdauern der untersuchten Diamantoide vorgestellt und der Einfluss von Temperatur, Anregungsenergie und Deuterierung auf die Lebensdauer betrachtet. Anhand der ermittelten Lebensdauer soll dann die Quanteneffizienz am Beispiel von Adamantan abgeschätzt werden.

5.1 Aufbereitung der Daten

5.1.1 Fehlerbetrachtung

In Abschnitt 4.4 wurde dargestellt, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Daten mit der Methode der Einzelphotonenzählung gemessen wurden. Diese Daten sind jedoch keine direkte Abbildung der zeitlichen Entwicklung der Besetzung des angeregten Zustands, vielmehr stellen sie, wie in Abbildung 5.1 links skizziert, eine Faltung dieser mit verschiedenen, vom experimentellen Aufbau abhängigen, Faktoren dar. Zu diesen zählen u. a. das zeitliche Intensitätsprofil des anregenden Lichtpulses $a(t)$ sowie die Impulsantwort des verwendeten Detektors und der anderen Komponenten. Bezeichnen $g_{1...n}(t)$ die zeitliche Entwicklung dieser Faktoren, so führt die Faltung mit dem eigentlichen Intensitätsverlauf $i(t)$ zu den gemessenen Daten $F(t)$.

$$F(t) = (i * a * g_1 * g_2 * \dots * g_n)(t) \quad (5.1)$$

Werden in Gleichung 5.1 $a(t)$ und alle $g_n(t)$ zur Apparatefunktion $G(t)$ zusammengefasst ergibt sich

$$F(t) = (i * G)(t). \quad (5.2)$$

Die experimentelle Bestimmung aller $g_n(t)$ und damit von $G(t)$ ist nicht möglich, womit sich Gleichung 5.1 nicht analytisch nach $i(t)$ entfalten lässt. Um $i(t)$ dennoch bestimmen zu können, haben sich verschiedene Lösungsmethoden etabliert. Eine Übersicht und ein Vergleich der verschiedenen Methoden findet sich unter [84] und [105]. Die im

Folgende beschriebene Methode der kleinsten quadratischen Abweichung [106] (*least-square-Verfahren*) ist dabei eine der durch die IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) empfohlenen Lösungsmethoden zur Entfaltung zeitaufgelöster Lumineszenzdaten [84].

In Intergraldarstellung kann Gleichung 5.1 wie folgt dargestellt werden:

$$F(t) = \int_0^t G(t - \tau) i(\tau) d\tau \quad (5.3)$$

Liegt keine Lumineszenz vor, ist $F(t) = G(t)$. Die aufgenommenen Daten $F(t)$ stellen in diesem Fall also die Impulsantwort des gesamten experimentellen Aufbaus auf eine Anregung durch den Lichtpuls $a(t)$ dar. Deshalb wird $G(t)$ als Apparate- bzw. Instrumentenfunktion bezeichnet. Wenn es gelingt, diese Apparatefunktion exakt zu bestimmen, so kann auch $i(t)$ genau ermittelt werden. In den meisten Fällen liegen die beiden Funktionen $F(t)$ und $G(t)$ jedoch als Folge diskreter Punkte vor und sind zusätzlich mit Rauschen überlagert. Hier gestaltet sich eine Entfaltung wesentlich schwieriger [105].

Für diskrete Punktfolgen kann Gleichung 5.3 wie folgt geschrieben werden:

$$F(t) = \sum_{k \in D} i(k) G(t - k) \quad (5.4)$$

Wird angenommen, dass außerhalb des Messbereichs alle Punkte der Folgen den Wert Null haben, kann eine gemessene Instrumentenfunktion genutzt werden, um die Abklingkurve iterativ zu nähern [106]. Wird die Abklingkurve $i(t)$ durch nur einen strahlenden Zerfallskanal beeinflusst, sollte diese einen exponentiellen Abfall aufweisen. Sind mehrere strahlende Übergänge beteiligt, ergibt sich eine Superposition der einzelnen Exponentialkurven. Für die hier genutzte Methode werden die Parameter der erwarteten Abklingkurve $i(t)$ zunächst abgeschätzt. Mit diesen Parametern ergibt sich die temporäre Funktion $I(t)$. Diese wird dann mit der bekannten Instrumentenfunktion $G(t)$, zur Funktion $F_c(t)$ gefaltet. Durch einen Vergleich von $F_c(t)$ mit den gemessenen Daten $F(t)$ kann geprüft werden, ob die Parameter der angenommenen Funktion $I(t)$ sinnvoll sind (also $I(t) \simeq i(t)$) oder angepasst werden müssen. Für die angenommenen Exponentialfunktionen $I(t)$ beeinflusst eine Änderung der Parameter die Kurve nicht gleichmäßig. So ergibt sich für den ersten Teil der Abklingkurve mit hohen Intensitäten eine starke Beeinflussung, während sich der hintere Bereich auch bei starker Variation der Parameter wenig verändert. Um aus einem Vergleich von $F(t)$ und $F_c(t)$ sinnvolle Rückschlüsse für eine Anpassung der Parameter für $I(t)$ gewinnen zu können, muss der Vergleich zwischen $F(t)$ und $F_c(t)$ nach dem Zeitintervall gewichtet erfolgen [107]. Bei der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen erfolgt eine solche Gewichtung über den Wert der Summe aller quadratischen Abweichungen Φ

$$\Phi = \sum_{j=1}^n \omega_j [F_c(t_j) - F(t_j)]^2 \quad (5.5)$$

In der Notation nach Grinvald *et al.* [106] steht t_j für das j -te Zeitintervall der Messung und ω_j für den dazugehörigen Gewichtungsfaktor der quadratischen Abweichung. Der Gewichtungsfaktor ergibt sich über die korrespondierende Varianz σ_j^2 [106].

$$\omega_j = \frac{\frac{1}{\sigma_j^2}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{\sigma_j^2}} \quad (5.6)$$

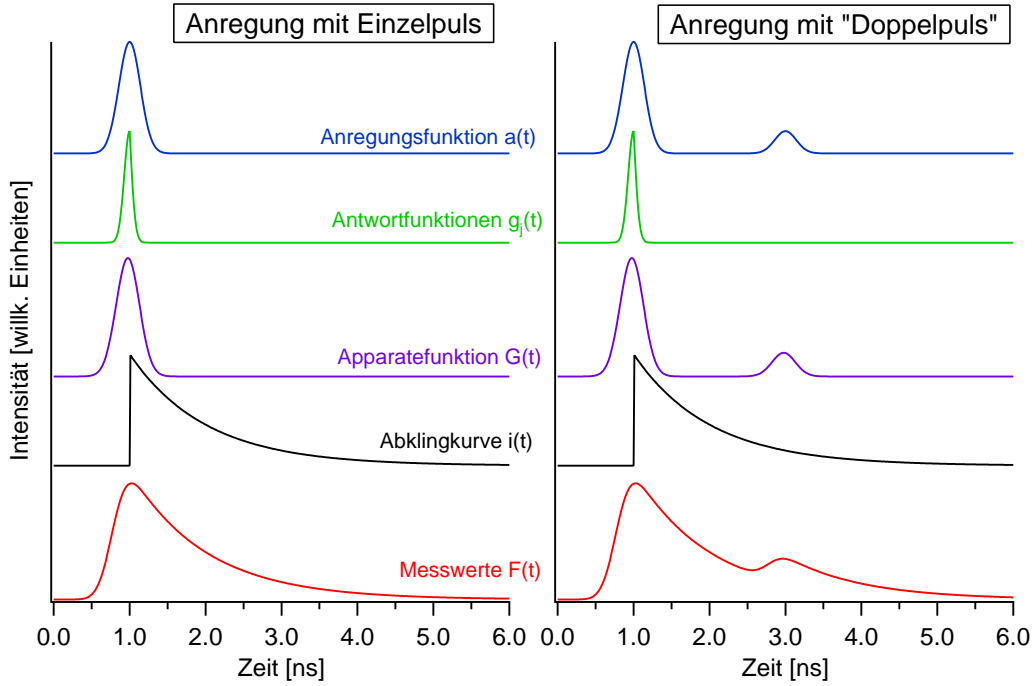


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung zur Entfaltung bei nahezu δ -förmiger Anregung (links) und Anregung durch einen Doppelpuls (rechts). In beiden Fällen ergibt sich die Apparatefunktion $G(t)$ aus der Faltung der Anregungsfunktion $a(t)$ mit der Antwortfunktion des experimentellen Aufbaus $g_j(t)$. Die gemessenen Daten $F(t)$ stellen wiederum eine Faltung der Apparatefunktion $I(t)$ mit der eigentlich gesuchten Abklingkurve $i(t)$ dar.

Hierbei gibt n die Anzahl der betrachteten Zeitintervalle bzw. Messpunkte an. Variiert man nun die Parameter für $I(t)$ so, dass die gewichtete quadratische Abweichung Φ zwischen $F(t)$ und $F_c(t)$ minimal wird, sollte die angepasste Funktion $I(t)$ die gesuchte Abklingkurve $i(t)$ in guter Näherung beschreiben.

Nach Grinvald und Steinberg [106] kann die korrespondierende Varianz σ_j^2 im Fall der Einzelphotonenmessung durch die aufgenommenen Daten $F(t_j)$ des jeweiligen Zeitintervalls ersetzt werden. Der Gewichtungsfaktor ω_j ergibt sich dann zu

$$\omega_j = \frac{\frac{1}{F(t_j)}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{1}{F(t_j)}}. \quad (5.7)$$

wie er in dieser Arbeit zur Entfaltung verwendet wird.

5.1.2 Umsetzung der Entfaltung

Zur Ermittlung der Abklingkurven aus den aufgenommenen Daten wurde ein Programm unter IgorPro 6.0.3 entwickelt. Das Programm liegt in zwei Varianten vor. Diese unterscheiden sich hinsichtlich des Umgangs mit der vorgegebenen Apparatefunktion. In der ersten Version ist die Apparatefunktion fest vorgegeben und die Anpassungsprozedur bezieht sich, wie im letzten Abschnitt dargestellt, ausschließlich auf die angepasste Funktion $I(t)$.

In 4.4 wurde bereits beschrieben, dass es bei einigen Messungen während der Datenaufnahme zur Entstehung eines Nebenpulses der Anregung kam. Dieser führt zu einer

zweiten Anregung, die, wie in Abbildung 5.1 rechts dargestellt, bei der Entfaltung beachtet werden muss. Der zeitliche Abstand zwischen den Anregungen entspricht dem Bunchabstand der Synchrotronquelle und beträgt ca. 2 ns. Die zweite Version des Programms erlaubt das Variieren der Apparatefunktion und kann damit eine solche zweite Anregung berücksichtigen. Eine solche Variation muss mit extremer Vorsicht behandelt werden, da sie bei einer starken Abweichung von der ursprünglichen Apparatefunktion schnell zu nicht sinnvollen Ergebnissen führt.

Entfaltung mit vorgegebener Apparatefunktion

Bei der Entfaltung mit vorgegebener Apparatefunktion können dem Programm die Parameter der geschätzten Abklingfunktion $I(t)$ vorgegeben werden. Diese stellt eine Superposition aus zwei exponentiell abfallenden Funktionen dar. Die besten Ergebnisse ergaben sich für den Fall, dass nur ein exponentieller Abfall angenommen wird. Des Weiteren müssen die oberen und unteren Variationsgrenzen der Parameter festgelegt werden. Das Intervall zwischen diesen sollte dabei nicht zu groß gewählt werden, da die Anpassungsroutine sonst keine sinnvollen Ergebnisse liefern könnte.

Die Anpassung selbst erfolgt nach dem Prinzip der sukzessiven Approximation und ist in Form eines Flussdiagramms im Anhang A, Abbildung A.1 dargestellt. Dabei wird geprüft, welcher Parameter den größten Einfluss auf die Anpassung hat. Dieser wird als erster optimiert, während die anderen Parameter konstant gehalten werden. Die Zahl der Iterationsschritte ist für alle Parameter gleich und wird vor Beginn der Anpassung vorgegeben. Im Anschluss wird unter den verbleibenden Parametern wiederum der ausgewählt und angepasst, der nun den größten Einfluss hat. Sind alle Parameter optimiert, werden als Ergebnis die Messwerte der gefalteten Funktion gegenübergestellt und zusammen mit der gewichteten quadratischen Abweichung und der errechneten Abklingkurve dargestellt. Gleichzeitig wird die der Abklingkurve entsprechende Lebensdauer ausgegeben.

Entfaltung mit variabler Apparatefunktion

Um das Problem der mehrfachen Anregung zu lösen, wurde das zuvor beschriebene Programm erweitert. Die Apparatefunktion wird hier anhand der vom Benutzer vorgegebener Parameter erzeugt und in die Anpassung mit einbezogen. Um Ergebnisse zu erzielen, die der Anpassung mit invarianter Instrumentenfunktion entsprechen, sollte es möglich sein, auch die gegebene Instrumentenfunktion $G(t)$ für eine Einzelanregung über geeignete Parameter darzustellen. Wie in Abschnitt 5.1.1 dargestellt stellt die Instrumentenfunktion $G(t)$ eine Faltung des zeitlichen Intensitätsverlaufs des Anregungspulses mit der Impulsantwort des experimentellen Aufbaus dar. Werden der Anregungspuls als näherungsweise gaussförmig angenommen und die anderen Faktoren zusammenfasst, lässt sich die Apparatefunktion $G(t)$ als Faltung einer Gaussfunktion $g(t)$ mit der Antwortfunktion $a(t)$ schreiben.

$$G(t) = (g * a)(t) \quad (5.8)$$

Da die Impulsantwort des experimentellen Aufbaus für jede weitere Anregung gleich aussehen sollte, kann $g(t)$ für den Fall eines verzerrten, zeitlich ausgedehnten Anre-

gungspulses als Summe zeitlich zueinander verschobener Gaussfunktionen betrachtet werden.

$$g(t) = g_1(t) + g_2(t) + \dots + g_n(t) \quad (5.9)$$

Womit die Apparatefunktion geschrieben werden kann als

$$G(t) = \left(a * \sum_{i=1}^n g_i \right) (t) \quad (5.10)$$

Das Programm stellt nach diesem Prinzip bis zu drei Gaussianregungen $g_i(t)$ zur Verfügung, bei denen je drei Parameter, die Amplitude, die zeitliche Position des Maximums und die Halbwertsbreite gewählt werden können. Die Antwortfunktion $a(t)$ wird ebenso über drei Parameter bestimmt. Dies sind Amplitude, zeitliche Position und Abklingdauer. Zusammen ergeben sich damit 12 frei wählbare Parameter allein für die Apparatefunktion. Die Wahrscheinlichkeit damit ein sinnvolles Ergebnis zu ermitteln, ist sehr gering. Die Anzahl der Parameter lässt sich jedoch durch die Kenntnis der Apparatefunktion für die Einfachanregung wesentlich reduzieren. Zuerst gehen wir von einer zweifachen Anregung aus, die dritte Gaussfunktion wird also nicht benötigt. Dann sind die zeitliche Position und die Halbwertsbreite der Anregungen durch die Bunchdauer und den Bunchabstand bestimmt. Die Halbwertsbreite sollte für beide Anregungen gleich sein und lässt sich mit einer Gaußanpassung aus der gemessenen Apparatefunktion gut bestimmen. Entfaltet man die gemessene Apparatefunktion mit der einfachen Gaußanpassung, ergibt sich die Antwortfunktion $a(t)$. Als freier Parameter bleibt somit nur die Amplitude der zweiten Anregung. Da der Abstand zwischen den Anregungen nicht exakt 2 ns beträgt, wurde die Position der zweiten Anregung in engen Grenzen als weiterer Parameter hinzugenommen.

Die Anpassungsroutine entspricht, abgesehen von der Erweiterung um diese beiden Parameter, der der Entfaltung mit invarianter Apparatefunktion.

5.2 Ermittelte Lebensdauern

Die entfalteten Abklingkurven für Adamantan, Diamantan, Triamantan, [1(2)3]-Tetramantan und [1(2,3)4]-Pentamantan sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Vorgehensweise der Entfaltung ist in Abschnitt 5.1.2 erläutert. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Lebensdauer mit steigender Käfiganzahl abnimmt. Die ermittelten Lebensdauern finden sich in Tabelle 5.1. Sie reichen von 1.34 ns für Adamantan bis 0.32 ns für [1(2,3)4]-Pentamantan. Sie liegen damit im gleichen Zeitbereich wie die Lumineszenz-Lebensdauern kettenförmiger n-Alkane (zwischen 0.3 ns und 3.0 ns) und zyklischer Alkane wie Cyclohexan (2.40 ± 0.05 ns) [108, 109, 110, 111, 112].

In Abbildung 5.3 wurden die Werte für die Lebensdauer der einzelnen Diamantoiden über die Anzahl der Kohlenstoffkäfige aufgetragen. Zusätzlich eingetragen ist der Wert für Cyclohexan (hier 0.5-Käfige). Dabei muss angemerkt werden, dass die Literaturangaben der Lumineszenz-Lebensdauer für Cyclohexan stark variieren. Die Werte erstrecken sich über einen Bereich von 0,3 ns [113] bis 3,0 ns [114]. Wickramaratni *et al.* haben Cyclohexan, vergleichbar zu dieser Arbeit, bei Raumtemperatur in der Gasphase, angeregt durch Synchrotronstrahlung, untersucht [111]. Der in Abbildung 5.3 eingetragene Wert von 2.40 ± 0.05 ns für Cyclohexan wurde von Wickramaratni *et al.* für eine Anregungsenergie von 7.12 eV ermittelt [111]. Selbst ohne den Wert für Cyclohexan ist

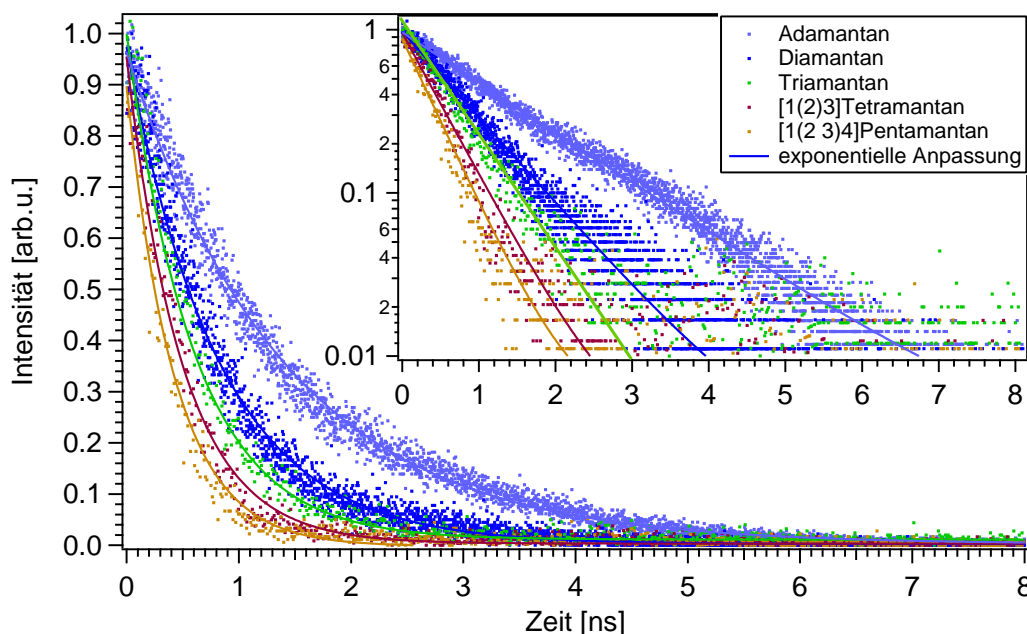


Abbildung 5.2: Entfaltete Abklingkurven und die angepassten Exponentialkurven für Adamantan, Diamantan, Triamantan, [1(2)3]Tetramantan und [1(2,3)4]Pentamantan. Im Diagramm in der oberen rechten Ecke sind die Kurven zusätzlich logarithmisch aufgetragen.

Diamantoid	Anregungsenergie [eV]	Lebensdauer [ns]
Adamantan	6.59	1.34 ± 0.03
Diamantan	6.76	0.72 ± 0.03
Triamantan	6.78	0.58 ± 0.03
[1(2)3]-Tetramantan	6.91	0.47 ± 0.04
[1(2,3)4]-Pentamantan	7.22	0.32 ± 0.04

Tabelle 5.1: Ermittelte Lebensdauern der Diamantoide Adamantan bis Pentamantan.

zu erkennen, dass die Lebensdauer mit steigender Größe der Cluster abnimmt. Auch im Diagramm eingetragen sind die jeweiligen Inversen der Käfiganzahl. An diesen zeigt sich, dass die Lebensdauer umgekehrt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffkäfige ist, wobei der angegebene Wert für Cyclohexan, als Untereinheit von Adamantan, die Reihe nach unten gut abschließt.

Abhängigkeit von der Proben temperatur

Eine weitere Ursache für die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße könnte in den unterschiedlichen Temperaturen liegen, bei denen die Proben gemessen wurden. So ist für andere zyklische Alkane, wie z. B. Cyclohexan, eine starke Abhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer von der Proben temperatur, zumindest für die flüssige Phase, bekannt [111, 109, 115]. Lumineszenzmessungen an Cyclohexan in der Gasphase zeigten dagegen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer [111, 110].

Die hier vorgestellten Messungen erfolgten ausschließlich in der Gasphase. Dabei gilt,

je größer die Diamantoide sind, um so höher ist die Temperatur, die notwendig ist um diese in die Gasphase zu überführen. Um die Temperaturabhängigkeit zu überprüfen, wurden die Lebensdauern für Adamantan und Diamantan bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Adamantan wurde bei 23°C (RT), 50°C und 85°C gemessen, Diamantan bei 85°C und 130°C. Die Ergebnisse finden sich zusammen mit der Lebensdauer für Triamantan, welche ebenfalls bei 85°C bestimmt wurde, in Tabelle 5.2 und sind in Abbildung 5.4 über der Temperatur aufgetragen. Für beide Diamantoide, Adamantan und Diamantan, scheint sich die Lebensdauer bei steigender Temperatur geringfügig zu verkürzen. Bei Adamantan sinkt der Wert von 1.34 ns bei Raumtemperatur auf 1.28 ns bei 85°C. Bei Diamantan verkürzt sich die Lebensdauer von 0.72 ns bei 85°C auf 0.70 ns bei 130°C. Dabei liegt eine durch die Änderung der Proben temperatur hervorgerufene Änderung der Lebensdauer sowohl bei Adamantan als auch bei Diamantan jedoch innerhalb der Fehlergrenzen.

Ein Vergleich der Messungen, die bei höheren Temperaturen (85°C-130°C) durchgeführt wurden, zeigt, dass die Lebensdauer in erster Linie von der Clustergröße abhängt. Die Proben temperatur hat dagegen für die hier gezeigten Messungen in der Gasphase nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lebensdauer.

Einfluss der Struktur

Ob die Struktur der Diamantoide einen Einfluss auf die Lumineszenz-Lebensdauer hat, wurde an den zwei Tetramantan-Isomeren [1(2)3]-Tetramantan und [1 2 3]-Tetramantan sowie den drei Pentamantan-Isomeren [1(2,3)4]-Pentamantan, [1213]-Pentamantan und [12(1)3]-Pentamantan untersucht.

Tabelle 5.3 zeigt die ermittelten Lebensdauern. Bei den Tetramantan-Isomeren weist

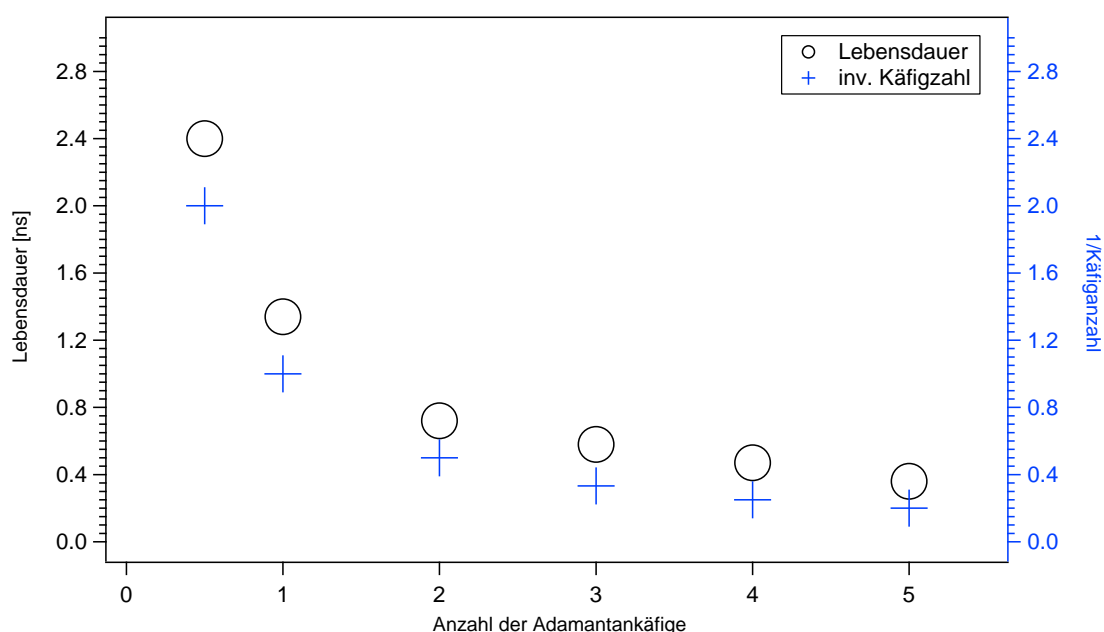


Abbildung 5.3: Ermittelte Lebensdauern für Adamantan, Diamantan, Triamantan, [1(2)3]-Tetramantan und [1(2,3)4]-Pentamantan. Zusätzlich ist die Lebensdauer von Cyclohexan [111] an der Position von 0.5 Käfigen aufgetragen.

Diamantoid	Temperatur [°C]	Anregungsenergie [eV]	Lebensdauer [ns]
Adamantan	23	7.13	1.34 ± 0.03
Adamantan	50	7.13	1.31 ± 0.03
Adamantan	85	7.13	1.28 ± 0.03
Diamantan	85	6.78	0.72 ± 0.03
Diamantan	130	6.78	0.70 ± 0.03
Triamantan	85	6.78	0.58 ± 0.03

Tabelle 5.2: Ermittelte Lebensdauern für die niederen Diamantoide in Abhängigkeit zur Proben-temperatur

[123]-Tetramantan mit 0.43 ns gegenüber [1(2)3]-Tetramantan mit 0.47 ns, die kürzere Lebensdauer auf. Jedoch entspricht die Differenz von 0.04 ns zwischen beiden Werten der Messungenauigkeit, so dass für diese beiden Tetramantan-Isomere keine eindeutige Abhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer von der Struktur festgestellt werden kann. Ähnlich verhält es sich bei den untersuchten Pentamantan-Isomeren. Die Lebensdauer der Lumineszenz bei ist bei [1(2,3)4]-Pentamantan mit 0.32 ns am kürzesten. Für [1213]-Pentamantan ist die gemessene Lebensdauer mit 0.36 ns etwas länger. Auch hier entspricht die Differenz zwischen den beiden Messwerten mit 0.04 ns der Fehlergrenze. [12(1)3]-Pentamantan zeigt mit 0.42 ns die längste Lumineszenz-Lebensdauer, enthält jedoch die Werte der anderen Isomere innerhalb der Fehlergrenzen. Damit kann auch für die Pentamantan-Isomere keine ausgeprägte Abhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer von der Struktur gezeigt werden.

Bei Betrachtung der Symmetrieeigenschaften der untersuchten Isomere, hat das hoch symmetrische [1(2,3)4]-Pentamantan (T_d) die kürzeste Lebensdauer der drei Penta-

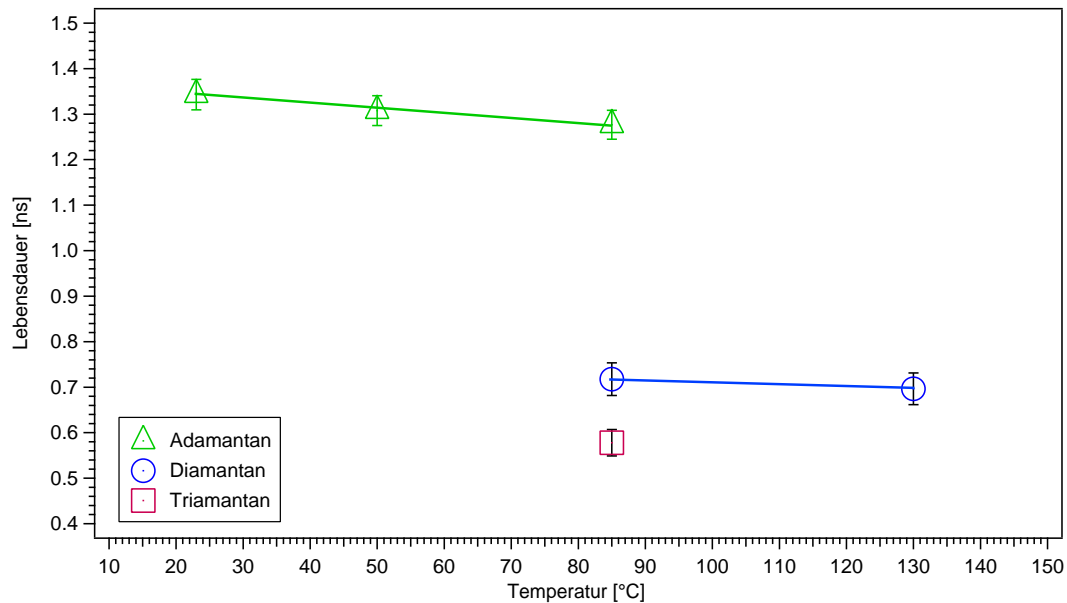


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer für niedere Diamantoide. Sowohl für Adamantan als auch für Diamantan wurden die Lumineszenz-Lebensdauern bei verschiedenen Proben-temperaturen aufgenommen. In beiden Fällen verringern sich die Werte mit steigender Proben-temperatur nur geringfügig. Adamantan, Diamantan und Triamantan wurden bei 85°C Proben-temperatur gemessen. Es ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit der Lebensdauer von der Clustergröße.

Diamantoid	Symmetrie	Anregungsenergie [eV]	Lebensdauer [ns]
[1(2)3]-Tetramantan	C_{3v}	6.91	0.47 ± 0.04
[123]-Tetramantan	C_2	6.78	0.43 ± 0.04
[1(2,3)4]-Pentamantan	T_d	7.22	0.32 ± 0.04
[1213]-Pentamantan	C_1	7.29	0.36 ± 0.04
[12(1)3]-Pentamantan	C_1	6.68	0.42 ± 0.10

Tabelle 5.3: Ermittelte Lebensdauern der Tetramantan- und Pentamantan-Isomere

mantan-Isomere. [1(2)3]-Tetramantan hat dagegen als Tetramantan-Isomer mit der höchsten Symmetrie (C_{3v}) die längere Lumineszenz-Lebensdauer der beiden Tetramantan-Isomere.

Zumindest für die hier betrachteten Isomere zeichnet sich somit keine messbare Symmetrie- bzw. Strukturabhängigkeit der Lumineszenz-Lebensdauer ab.

5.3 Einfluss des Deuterierungsgrades

Die hohe Stabilität sowie die geringe Reaktivität der Diamantoide resultiert neben der Struktur des Kohlenstoffskeletts aus der mit Wasserstoff passivierten Oberfläche. Um zu prüfen, ob diese Wasserstoffoberfläche die Lumineszenzeigenschaften beeinflusst, wurden die in Abbildung 5.5 gezeigten „Derivate“ des kleinsten Diamantoids Adamantan untersucht. Die begriffliche Unterscheidung der Adamantan-„Derivate“ erfolgt im Folgenden über den Suffix $-D_n$, wobei n für die Anzahl der Deuteriumatome steht. Adamantan- D_0 bezeichnet also das undeuterierte Adamantan, die Oberfläche ist vollständig mit Wasserstoff passiviert. Bei Adamantan- D_4 (korrekte Bezeichnung: [1,3,5,7- 2H_4]Adamantan) sind nur die vier Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt, welche an tertiäre Kohlenstoffatome, diese haben je drei Bindungen zu weiteren Kohlenstoffatomen, gebunden sind. Adamantan- D_{16} ist entsprechend vollständig deuteriert und enthält keine Wasserstoffatome mehr.

Tabelle 5.4 zeigt die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen. Die Lebensdauer ist schon bei der Teildeuterierung deutlich kürzer. Der Wert verringert sich von 1.34 ns bei Adamantan- D_0 auf 1.25 ns bei Adamantan- D_4 . Der höhere Deuterierungsgrad von

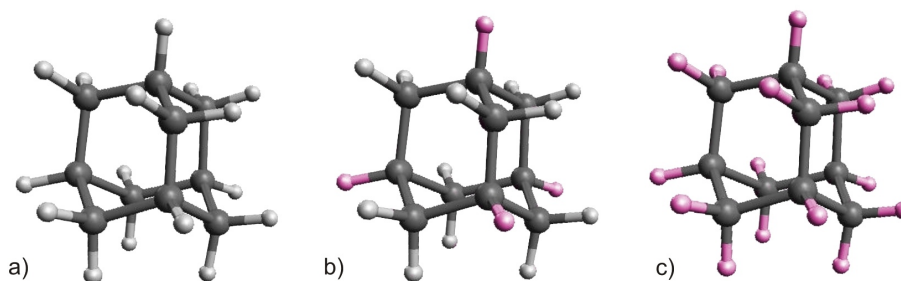


Abbildung 5.5: Strukturen der untersuchten Adamantan-„Derivate“ mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad: a) reines Adamantan (D_0) b) Adamantan- D_4 mit vier Deuteriumatomen c) Adamantan- D_{16} mit 16 Deuteriumatomen: die Deuteriumatome sind rot hervorgehoben.

Derivat	Anregungsenergie [eV]	Lebensdauer [ns]
Adamantan-D ₀	7.13	1.34±0.03
Adamantan-D ₄	7.13	1.25±0.05
Adamantan-D ₁₆	7.13	1.24±0.08

Tabelle 5.4: Ermittelte Lebensdauern für undeutertes, teildeutertes und vollständig deutertes Adamantan.

Adamantan-D₁₆ zeigt dagegen nur einen geringen Einfluss. Die Differenz der für Adamantan-D₄ und Adamantan-D₁₆ ermittelten Lebensdauern beträgt 0.01 ns. Dieses Verhalten zeigt, dass die an tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome gegenüber den restlichen Wasserstoffatomen einen höheren Einfluss auf die Lumineszenz-Lebensdauer von Adamantan haben.

5.3.1 Abschätzung der Quantenausbeute

Mit der gemessenen Lebensdauer von Adamantan soll im Folgenden die Quanteneffizienz abgeschätzt werden. Ausgangspunkt ist der Einsteinkoeffizient der spontanen Emission A_{21} , nach [81] definiert als

$$A_{21} = \frac{4\omega_{21}^3}{3\hbar c^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} |\langle\psi_1|\mu|\psi_2\rangle|^2. \quad (5.11)$$

In Gleichung 5.11 ist $|\langle\psi_1|\mu|\psi_2\rangle|^2$ das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, c die Lichtgeschwindigkeit, e die Elementarladung, ω die Kreisfrequenz des emittierten Lichts und \hbar das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum [81]. Mit A_{21} lässt sich die zeitliche Änderung der Besetzungszahl ausdrücken als:

$$dN_2 = -N_2(t_0) \cdot A_{21} dt \quad (5.12)$$

Integrieren von Gleichung 5.12 ergibt:

$$N_2 = N_2(t_0) e^{(-t \cdot A_{21})} \quad (5.13)$$

Diese Gleichung gibt den zeitlichen Verlauf der Abklingkurve wieder. Mit der mittleren Lebensdauer τ lässt sich diese auch mit Gleichung 5.14 beschreiben.

$$N_2 = N_2(t_0) e^{(-\frac{t}{\tau})} \quad (5.14)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 5.13 und 5.14 liefert die Beziehung:

$$\tau = \frac{1}{A_{21}} \quad (5.15)$$

und damit

$$\tau = \frac{3\hbar c^3}{4\omega_{21}^3} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 |\langle\psi_1|\mu|\psi_2\rangle|^2} \quad (5.16)$$

Ist das Übergangsmatrixelement bekannt, lässt sich mit Gleichung 5.16 die mittlere strahlende Lebensdauer τ für den Übergang $[\psi_2 \rightarrow \psi_1]$ berechnen.

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, wurde das Emissionsspektrum von Adamantan in

einer Kooperation durch die Gruppe von Roland Mitric (Freie Universität Berlin) mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) berechnet. Aus den Rechnungen ergibt sich $|\langle \bar{p} \rangle| = 0.476 \text{ D}$ als Betrag des Übergangsdipolmoments für den Übergang $[S_4 \rightarrow S_0]$. Der geringe Wert des Übergangsdipolmoments kann damit begründet werden, dass der Übergang $3s \rightarrow s$ symmetriebedingt nicht voll erlaubt ist. Nach [81] ist nun

$$|\langle \bar{p} \rangle| = e \cdot |\langle \psi_1 | \mu | \psi_2 \rangle| . \quad (5.17)$$

Damit ergibt sich für die mittlere strahlende Lebensdauer ein Wert von $\tau = 96.53 \text{ ns}$. Woraus sich mit dem Wert der gemessenen Lebensdauer $\tau_g = 1.34 \text{ ns}$ über Gleichung 5.18 [81] die Quanteneffizienz Φ ergibt.

$$\Phi = \frac{\tau_g}{\tau} \quad (5.18)$$

Die resultierende Quanteneffizienz von 1.38% für Adamantan liegt damit eine Größenordnung über der Abschätzung von Landt [6]. Landt hatte in seiner Abschätzung als untere Grenze der Quanteneffizienz bei Adamantan einen Wert von 0.1% ermittelt.

Clay *et al.* geben in ihrer Arbeit [8] für die Quanteneffizienz bei kondensierten Van-der-Waals-gebundenen Kristallen aus Diamantoiden Werte zwischen $11 \pm 4\%$ (Diamantan) und 25% (generelle theoretische Abschätzung) an. Dabei liegen sowohl die Anregung als auch die beobachtete Emission bei Clay bei niedrigeren Energien ($E_{exc} \approx 5.3 \text{ eV}$, $E_{em} \approx 4.2 \text{ eV}$) [8]. In diesem Energiebereich konnte in der Gasphase keine Lumineszenz beobachtet werden. Das lässt darauf schließen, dass die Lumineszenz in der kondensierten Phase durch das Wechselwirken der Diamantoide untereinander beeinflusst wird, vielleicht erfolgt die beobachtete Emission hier aber auch aus anderen Zuständen.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion der energieaufgelösten Messungen

6.1 Aufbereitung der Daten

Die gemessenen Rohdaten stellen eine Folge von Koordinatensätzen mit x und y-Werten für jedes detektierte Photon dar. Durch Summation der detektierten Ereignisse je Koordinate lässt sich eine Matrix errechnen, die das Detektorbild widerspiegelt. Aus der konstruktionsbedingten, um 23° gedrehten Montage des Detektors am Spektrometer ergab sich die Notwendigkeit einer Korrektur durch eine gegenläufige Rotation des berechneten Detektorabbilds. Im resultierenden Bild verläuft die spektrale Auflösung entlang der x-Achse, so dass eine Integration entlang der y-Achse, aufgetragen über der x-Achse, dem Intensitätsverlauf des energieaufgelösten Spektrums entspricht. Dabei sollte der gewählte Integrationsbereich den Rand des Detektors nicht beinhalten, da sich dessen Krümmung bei der Integration fälschlicherweise als langsames Abklingen der Intensität bemerkbar machen würde. Aufgrund des verwendeten Gitters konnte nicht der gesamte Spektralbereich auf einmal abgebildet werden. Daher sind alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren aus zwei, sich überlappenden Einzelspektren zusammengesetzt.

Abgesehen von der Wahl des Integrationsbereichs erfolgten die Aufbereitung sowie das Anpassen und Zusammensetzen der Einzelspektren automatisiert mittels einer für diese Arbeit entwickelten Routine unter IgorPro 6.03. Wie in Abbildung 6.1 exemplarisch dargestellt, ergab sich bei einigen Messungen durch Reflektion von Synchrotronlicht auf dem Detektor ein Artefakt. Der Ursprung des Artefakts konnte bisher nicht identifiziert werden. Da dieses sich aber nicht auf der gesamten Detektorfläche zeigt, wurde der Integrationsbereich manuell so festgelegt, dass das Artefakt nicht enthalten ist.

Um die Spektren zusammenzusetzen, mussten die Intensitäten der Einzelspektren aneinander angepasst werden. Dazu wurde der Überlappbereich der beiden Einzelspektren betrachtet. Über eine Mittelwertbildung wurde das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Spektren bestimmt. Mit dem daraus resultierenden Faktor wurden die Intensitäten angepasst. Aus dem leicht unterschiedlichen Signal-Rausch-Verhältnis der Einzelspektren kann sich beim Zusammensetzen im Gesamtspektrum an der Schnittstelle der Spektren eine Struktur ergeben. Um diese von echten Merkmalen des Spektrums unterscheiden zu können, gibt das Programm mit dem Spektrum auch die energetische

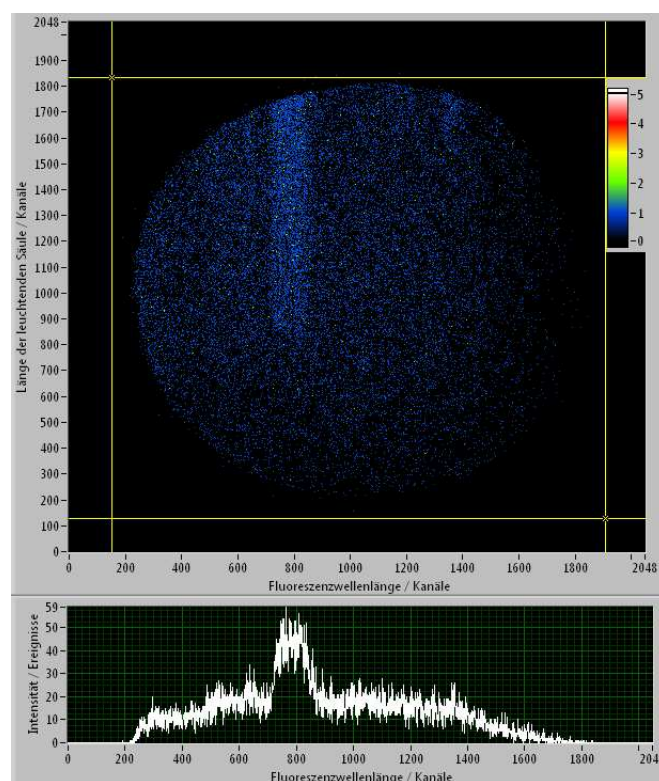


Abbildung 6.1: Artefakt des Synchrotronstrahls bei der energieaufgelösten Lumineszenzmessung an Adamantan. Die Anregung der Probe erfolgte mit 7.13 eV (ca. 179 nm). Die obere Darstellung zeigt die Abbildung der Detektorfläche, wobei die spektrale Auflösung entlang der x-Achse verläuft. Die Anzahl der detektierten Ereignisse ist farblich kodiert (Legende: oben rechts). Im Bereich der Kanäle 700 bis 900 zeigt sich ein Reflex des Synchrotronstrahls. Die untere Darstellung zeigt das Summenspektrum. Dafür wird das Detektorbild entlang der y-Achse integriert. Im Ergebnis ergibt sich hier das eigentliche Adamantan-Lumineszenzspektrum als breiter Untergrund, überlagert mit dem Reflex des Synchrotronlichts. Dieser ist durch seine deutlich höhere Intensität gut vom Spektrum zu unterscheiden.

Position des Montagepunktes aus.

6.2 Spektral aufgelöste Lumineszenzspektren

Abbildung 6.2 stellt einige der ermittelten Lumineszenzspektren verschiedener Diamantoiden einander gegenüber. Alle Diamantoiden zeigen im Energiebereich von 5.0 – 6.5 eV breite Lumineszenz. Abgesehen von Adamantan befinden sich alle Spektren im Bereich zwischen 5.0 eV und 6.2 eV. Das Spektrum von Adamantan ist um etwa 0.3 eV blauverschoben und liegt im Bereich von 5.3 eV bis 6.5 eV.

Diamantoiden werden, wie bereits gesagt, den Alkanen, genauer der Gruppe der zyklischen Alkane, zugeordnet. Hirayama und Lipsky haben systematisch die Lumineszenz von Alkanen und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht [116, 117]. Dabei stellten sie sowohl für n-Alkane als auch für verschiedene ringförmige, aromatische Kohlenwasserstoffe vergleichbare breitbandige Lumineszenz fest. Für alle untersuchten Proben, bei denen Lumineszenz auftrat, erstreckte sich diese über einen Energiebereich von etwas über einem Elektronenvolt [116]. Die von Hirayama *et al.* gemessenen Spek-

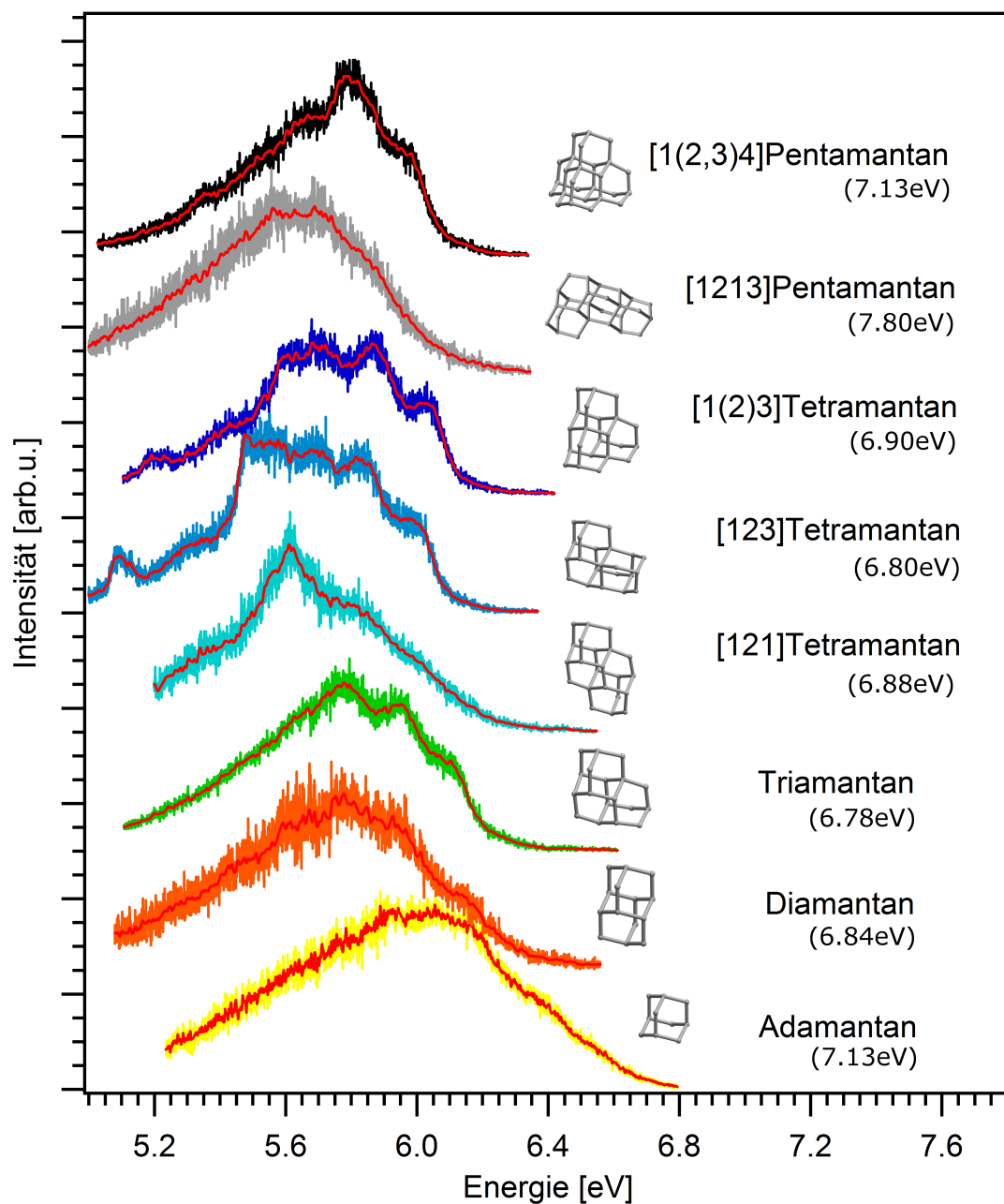


Abbildung 6.2: Übersicht der aufgenommenen Lumineszenzspektren verschiedener Diamantoide von Adamantan bis Pentamantan. Verschiedenfarbig dargestellt sind die gemessenen, rot die geglätteten Spektren. Die Werte in den Klammern geben die jeweilige Anregungsenergie an.

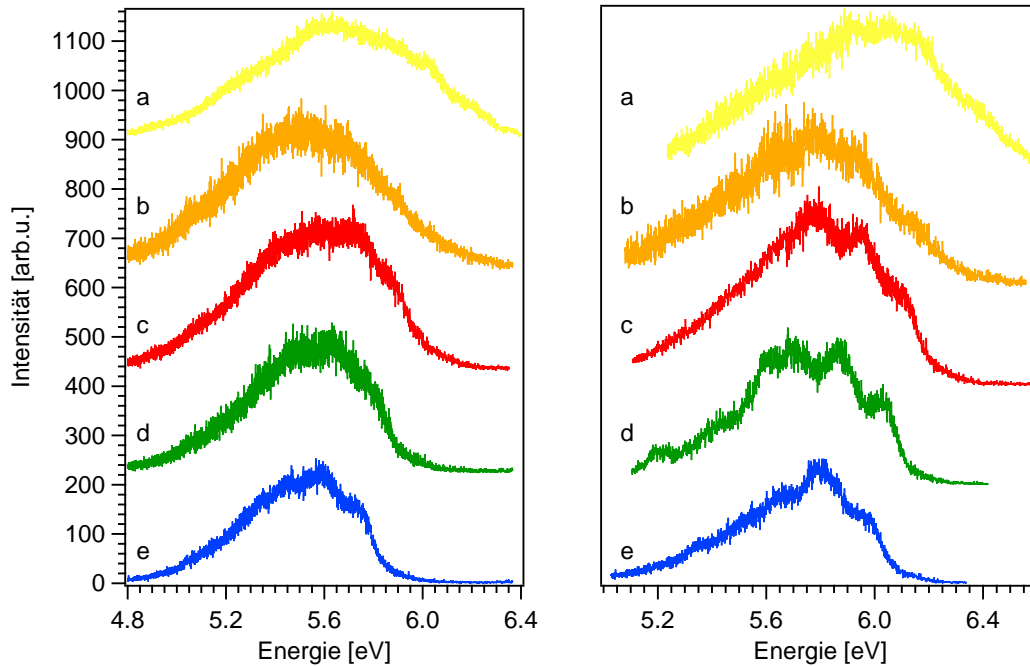


Abbildung 6.3: Vergleich der beiden Datensätze. Von oben nach unten dargestellt die Spektren für a) Adamantan, b) Diamantan, c) Triamantan, d) [1(2)3]Tetramantan und e) [1(2,3)4]Pentamantan. Die 2008 aufgenommen Spektren sind links dargestellt, die Spektren dieser Arbeit rechts. Die Aufnahmen erfolgten jeweils bei der gleichen Anregungsenergie, jedoch sind die Spektren von 2008 aus bis zu fünf Einzelspektren zusammengesetzt, wogegen die aktuellen Daten aus nur zwei Einzelspektren generiert wurden. Während sich links eine Struktur in den Spektren ab Triamantan nur andeutet, ist diese rechts ausgeprägt. Die Spektren dieser Arbeit sind gegenüber denen von 2008 um ca. 0.2 eV blauverschoben. Adamantan weist in beiden Fällen gegenüber den anderen Spektren eine Verschiebung um etwa 0.3 eV zu höheren Energien auf.

tren sind näherungsweise gaussförmig, ohne ausgeprägte Struktur und unterscheiden sich nur durch die Lage der Intensitätsmaxima von einander. So liegt das Maximum für alle n-Alkane bei 5.99 eV. Für die untersuchten zyklischen und polyzyklischen Kohlenwasserstoffe liegen die Maxima in einem Bereich von 5.1 eV (Perhydrofluoren) bis 6.2 eV (Cyclohexan) [117]. Die hier vorgestellten Spektren passen zunächst nach Form und energetischer Lage gut zu den Spektren der anderen Alkane. Zusätzlich aber zeigen sich bei fast allen Diamantoiden Strukturmerkmale in den Spektren, welche in Abschnitt 6.3.1 noch genauer untersucht werden sollen.

6.2.1 Vergleich mit früheren Messungen

Ein erster Satz energieaufgelöster Daten zur Lumineszenz reiner Diamantoide wurde bereits 2008, ebenfalls in Kooperation mit der AG Ehresmann von der Universität Kassel, aufgenommen. Abbildung 6.3 zeigt einen Vergleich der hier vorgestellten mit den 2008 gewonnenen Daten. Links sind die Daten von 2008 dargestellt. Der experimentelle Aufbau war, abgesehen vom verwendeten Sekundärmonochromator, mit dem dieser Arbeit vergleichbar. Der Sekundärmonochromator war 2008 mit einem Gitter mit 1200 Linien bestückt und für eine wesentlich höhere Auflösung optimiert. So war es nicht möglich, den Spektralbereich vollständig auf dem Detektor abzubilden und

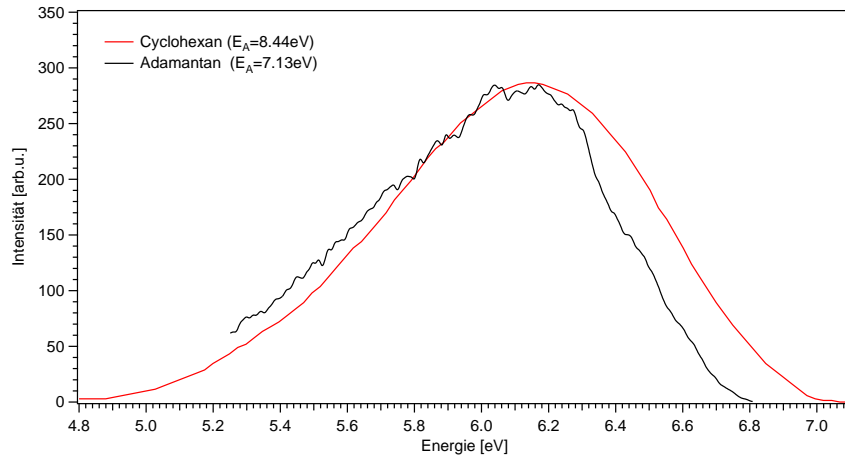


Abbildung 6.4: Spektral aufgelöste Lumineszenzspektren von Adamantan und Cyclohexan [116] im Vergleich. Das Spektrum von Adamantan ist gegenüber den anderen Diamantoiden um etwa 0.3 eV blauverschoben. Es liegt damit sehr nahe am Spektrum von Cyclohexan. Im Vergleich deuten sich bei Adamantan jedoch Strukturen an, die bei geringeren Anregungsenergien noch stärker hervortreten.

die Spektren mussten, wie schon erläutert, aus vier bis fünf Einzelspektren zusammengesetzt werden [6]. Eine solche mehrfache Zusammensetzung führt dazu, dass sich das Signal-Rausch-Verhältnis an den Montagestellen im Spektrum sprunghaft ändern kann, was den Eindruck von Struktur an dieser Stelle erwecken kann.

Sowohl die Spektren von 2008 als auch die aktuellen Spektren zeigen breitbandige Lumineszenz, welche sich bei allen gemessenen Proben über einen Bereich von etwa 1.2 eV erstreckt. In beiden Datensätzen nimmt Adamantan eine Sonderstellung ein, da die Adamantanspektren gegenüber den anderen eine Blauverschiebung um ca. 0.3 eV auf-

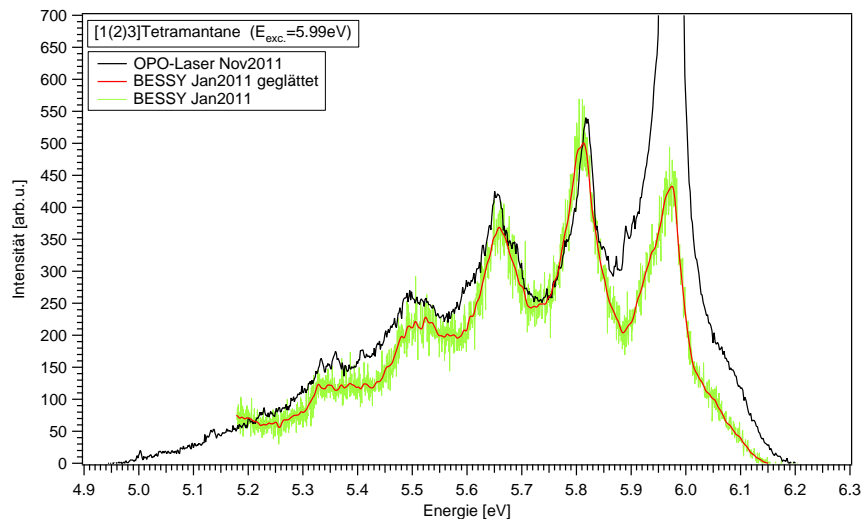


Abbildung 6.5: Spektral aufgelöste Lumineszenzspektren von [1(2)3]Tetramantan im Vergleich. Einmal angeregt durch Synchrotronlicht am BESSY II und einmal mittels OPO-Laser [118]. Die energetische Lage der Spektren und der einzelnen Strukturen stimmt in beiden Fällen sehr gut überein. Das Streulicht des OPO-Lasers bei 5.99 eV demonstriert dabei die korrekte Energiekalibrierung der Spektren.

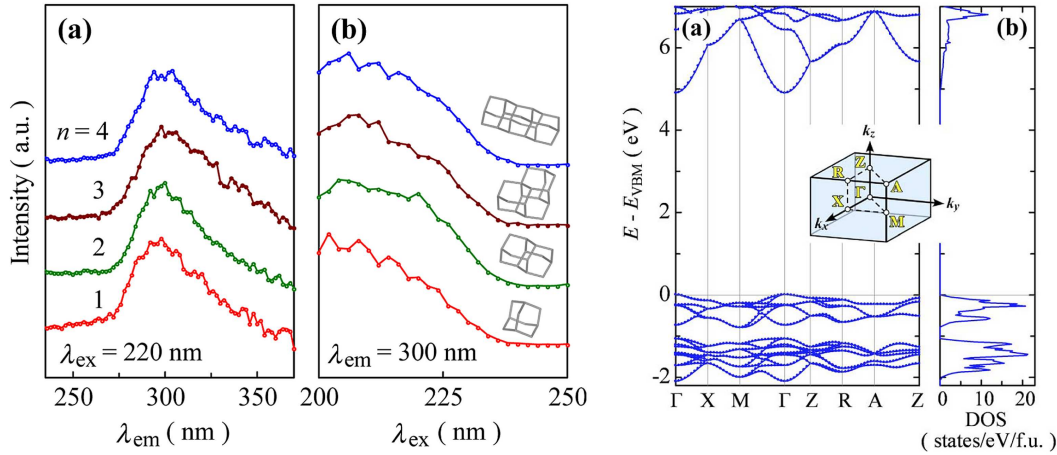


Abbildung 6.6: *links:* Lumineszenz- und Ausbeutespektren für kondensierte Diamantoide nach Clay *et al.* [8]. Die in der festen Phase zu Van-der-Waals-gebundenen Kristallen kondensierten Diamantoide zeigen nach Clay *et al.* bereits für Anregungsenergien ab 5.2 eV Lumineszenz [8]. *rechts:* Gerechnete Bandstruktur für kristallines Adamantan nach Sasagawa *et al.* [38].

weisen. Damit liegt das Spektrum von Adamantan, wie in Abbildung 6.4 dargestellt, energetisch sehr nahe dem Lumineszenzspektrum von Cyclohexan. Es ist jedoch nicht so glatt wie das Spektrum von Cyclohexan, sondern zeigt Andeutungen von Schwingungsstrukturen (s. Abschnitt 6.3).

Während 2008 nur Spektren für jeweils eine Anregungsenergie pro Diamantoid aufgenommen werden konnten, stehen in dieser Arbeit für fast alle untersuchten Diamantoide Spektren verschiedener Anregungsenergien zur Verfügung. Für den Vergleich in Abbildung 6.3 wurden Spektren gleicher Anregungsenergien gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die neu aufgenommenen Spektren gegenüber den Spektren von 2008 generell um etwa 0.2 eV zu höheren Energien verschoben sind. Um zu prüfen, welche energetische Lage korrekt ist, konnte ein neues im Aufbau befindliches Laborexperiment mit einem Laser mit *optisch-parametrischen Oszillatoren*, kurz OPO-Laser, als Anregungsquelle genutzt werden. Im oberen Energiegrenzbereich des OPO-Lasers wurde, wie in Abbildung 6.5 gezeigt, die spektral aufgelöste Lumineszenz von [1(2)3]Tetramantan gemessen. Das dabei verwendete kommerzielle Spektrometer vom Typ Andor SP-303I-B verfügt über eine integrierte automatische Kalibrierfunktion, welche für die Messung verwendet wurde. Zusätzlich zeigt der Streulichtpeak des Lasers bei 5.99 eV die korrekte Energiekalibrierung der Spektren. Beide Spektren in Abbildung 6.5 stimmen in energetischer Lage und Struktur sehr gut überein. Dies deutet auf einen systematischen Fehler bei der Messung oder Auswertung der früheren Daten aus dem Jahr 2008.

Die Lumineszenz von Diamantoiden in der kondensierten Phase wurde vor kurzem von Clay *et al.* untersucht [8]. Dabei bilden die Diamantoide Van-der-Waals-Kristalle, die bereits bei Anregungsenergien ab 5.2 eV Lumineszenz zeigen. Abbildung 6.6 zeigt, dass sich die gemessenen Ausbeute- und Lumineszenzspektren von Adamantan, Diamantan, Triamantan und [1(2)3]Tetramantan nur geringfügig voneinander unterscheiden [8]. Für alle setzt die Lumineszenz bei einer Anregungsenergie von etwa 5.2 eV ein und es ergibt sich ein breitbandiges Emissionsspektrum ohne deutliche Strukturen im Bereich von 3.3 eV bis 4.5 eV. Das Maximum liegt bei allen gemessenen Spektren im Bereich von 4.13 eV [8]. Damit ergeben sich im Vergleich zu den in der Gasphase gemessenen

Daten dieser Arbeit deutliche Unterschiede. Die minimale Anregungsenergie unterscheidet sich in der Gasphase je nach Diamantoide und liegt im Bereich der Energielücke zwischen HOMO und LUMO. Dagegen ist die Anregungsenergie nach Clay *et al.* unabhängig vom untersuchten Diamantoid und liegt unterhalb der Energiedifferenz von HOMO und LUMO. Des Weiteren überlappen sich Absorptions- und Emissionsspektren für die Messungen in der Gasphase, während sie bei den Van-der-Waals-Kristallen deutlich zueinander verschoben sind [8]. Diese Unterschiede dürften aus der Wechselwirkung der Diamantoide im Kristall untereinander resultieren. Nach Rechnungen von Sasagawa *et al.* [38] ergibt sich für kristalline Diamantoide eine Bandstruktur, deren Bandlücke einen Wert deutlich unter der Energiedifferenz von HOMO und LUMO des Einzelclusters aufweist [38]. Wie in Abbildung 6.6 rechts zu sehen, ergibt sich im Γ -Punkt für kristallines Adamantan ein direkter Übergang mit einem Bandabstand von etwa 5 eV [38], was gut zu den Messungen von Clay *et al.* passt.

6.3 Wahl der Anregungsenergien

Für die untersuchten Diamantoide sollten Lumineszenzspektren verschiedener Anregungsenergien aufgenommen werden, um den Einfluss der Anregungsenergie auf die Lumineszenz zu untersuchen. Aufgrund der geringen Quanteneffizienz im Bereich von wenigen Prozent (für Adamantan ergibt sich nach Abschnitt 5.3.1 ein Wert von 1.38%), erfolgte die Auswahl der Anregungsenergie durch einen Vergleich von Absorptions- und Lumineszenzausbeutespektren. Abbildung 6.7 zeigt eine Gegenüberstellung von

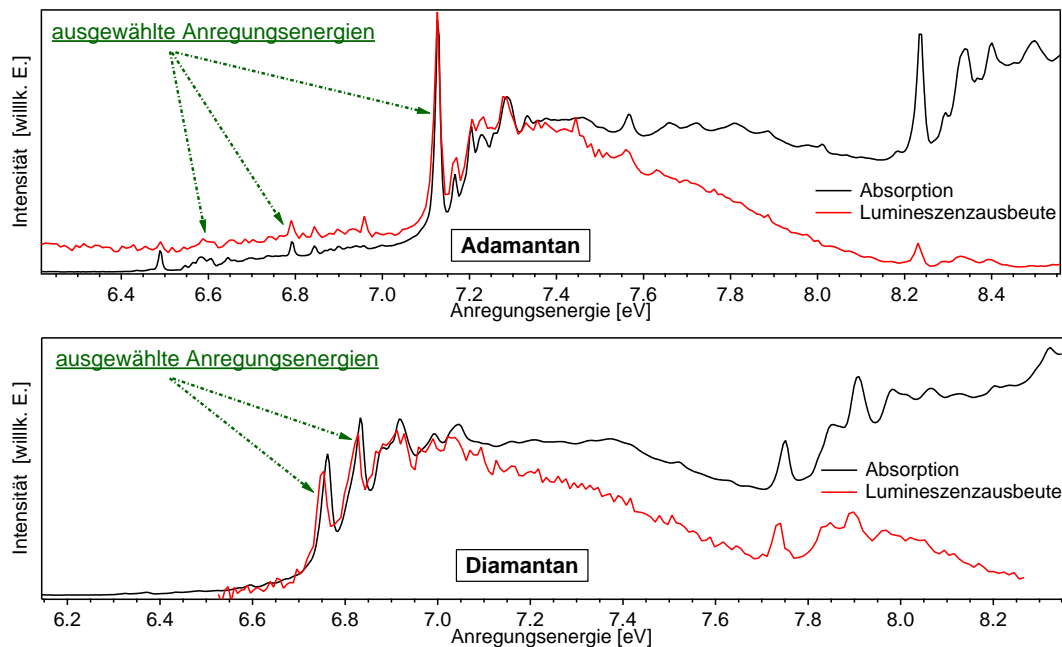


Abbildung 6.7: Festlegung der untersuchten Anregungsenergien am Beispiel von Adamantan und Diamantan. Für ein deutliches Signal wurden Anregungsenergien mit hoher Lumineszenzausbeute ausgewählt. Während sich diese bei Diamantan bei 6.76 eV und 6.84 eV leicht finden lassen, wurden bei Adamantan zusätzlich zur Resonanz bei 7.13 eV auch zwei kleinere Maxima bei 6.59 eV und 6.80 eV ausgewählt.

Absorptions- und Lumineszenzausbeutespektren exemplarisch am Beispiel von Adamantan und Diamantan. Interessant sind hierbei Energien, bei denen eine deutliche Resonanz in Absorption und Lumineszenzausbeute vorliegt. Absorptionsmerkmale ohne das gleichzeitige Auftreten von Strukturen in der Lumineszenzausbeute stehen dagegen für angeregte Zustände, die nicht strahlend relaxieren. Die deutlichsten Resonanzen in den gezeigten Spektren finden sich bei 7.13 eV (Adamantan) bzw. 6.76 eV und 6.84 eV (Diamantan). Bei Adamantan bieten sich noch die geringer ausgeprägten Resonanzen bei 6,59 eV und 6,80 eV zur Untersuchung an. Diamantan zeigt dagegen im niederenergetischen Bereich keine weiteren Zeichen der Absorption, weshalb auf eine Anregung in diesem Bereich verzichtet wurde.

6.3.1 Einfluss der Anregungsenergie

Abbildung 6.8 zeigt energieaufgelöste Lumineszenzspektren gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien an Adamantan, [1(2)3]Tetramantan und [1(2,3)4]Pentamantan. Die Daten sind zum besseren Vergleich in der Darstellung leicht geglättet und je Diamantoid in der Höhe auf das zugrunde liegende breite konturlose Spektrum normiert. Prinzipiell sind die Spektren der drei Diamantoide gleich aufgebaut und setzen sich aus einem breiten strukturlosen Untergrund mit unterschiedlich stark ausgeprägten Strukturen zusammen. Interessanterweise führt eine Änderung der Anregungsenergie für alle drei Diamantoide nicht zu einer entsprechenden Verschiebung des Emissionsspektrums. Dieses Verhalten findet sich auch bei n-Alkanen und Cyclohexan [117, 116, 119] und es wird auf das Vorhandensein predissoziativer Zustände zurückgeführt. Es bedeutet, dass der strahlende Zerfall bei den Diamantoiden aus je nur einem elektronisch angeregten Zustand erfolgt. Höher angeregte Zustände müssen damit zunächst strahlungslos in diesen Zustand relaxieren.

Bei der genaueren Betrachtung der Strukturen der Spektren in Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass die Intensität der Strukturen deutlich von der Anregungsenergie abhängt. Diese Strukturen, die von Schwingung herrühren (s. Abschnitt 6.4), sind für niedrige Anregungsenergien deutlicher ausgeprägt, wogegen sie bei höheren Anregungsenergien fast verschwinden. Weiter ist zu erkennen, dass die energetische Lage der Strukturen bei den drei dargestellten Diamantoiden von der Anregungsenergie scheinbar kaum beeinflusst wird. Um dies zu verdeutlichen, sind die Maxima der Strukturen in den Spektren der jeweils geringsten Anregungsenergie durch weiße Linien markiert. Die weißen Linien in den verbleibenden Spektren sind auf die gleichen Energien gesetzt. Anhand dieser Markierungen ist deutlich zu erkennen, dass sich für alle drei Diamantoide mit der Anregungsenergie nur die Intensität, nicht aber die energetische Lage der Strukturen ändert. Dies gilt auch für die Spektren von [1(2,3)4]-Pentamantan zu den Anregungsenergien 7.20 eV und 7.75 eV, die der Arbeit von Landt [6] entnommen wurden. Für den in Abbildung 6.8 dargestellten Vergleich wurden die Ergebnisse von Landt entsprechend Abschnitt 6.2.1 um 0.2 eV zu höheren Energien verschoben. Landt bemerkt in seiner Arbeit, dass sich die beiden [1(2,3)4]-Pentamantan-Spektren ($E_A=7.20$ eV und $E_A=7.75$ eV) zwar geringfügig voneinander unterscheiden, diese Unterschiede aber auch aus dem höheren Rauschen und der daher notwendigen Glättung der Messdaten resultieren können [6]. Er folgert, dass eine Abhängigkeit des Lumineszenzspektrums der Diamantoide von der Anregungsenergie anhand seiner Daten weder gezeigt noch ausgeschlossen werden kann [6]. In Abbildung 6.8 ist nun zu sehen, dass die von Landt festgestellten geringen Unterschiede der beiden von ihm untersuchten Datensätze sehr

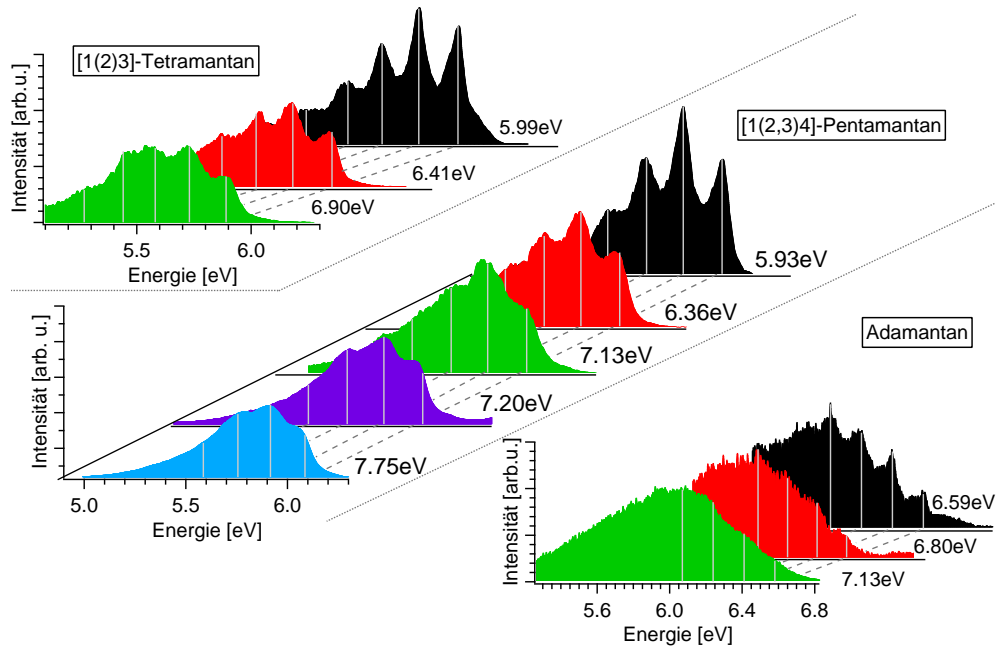


Abbildung 6.8: Einfluss der Anregungsenergie auf das Lumineszenzspektrum am Beispiel von [1(2)3]-Tetramantan, [1(2,3)4]-Pentamantan und Adamantan. Die Zahlen rechts neben den Spektren geben die jeweilige Anregungsenergie an. Die [1(2,3)4]-Pentamantanspektren für die Anregungsenergien 7.20 eV und 7.75 eV entstammen der Arbeit von Landt [6] und sind um 0.2 eV blauverschoben dargestellt (vgl. Abschnitt 6.2.1).

gut die mit den Daten dieser Arbeit festgestellte Intensitätsentwicklung der Strukturen bei [1(2,3)4]Pentamantan fortsetzen.

Auch bei [1(2)3]-Tetramantan und Adamantan kann diese Intensitätsentwicklung beobachtet werden. Dabei gibt es Unterschiede zwischen den Diamantoiden. So sind die Schwingungsstrukturen bei Adamantan nur schwach ausgeprägt und verschwinden schon bei geringer Änderung der Anregungsenergie. Bei einer Anregung mit 7.13 eV sind die Strukturen nur noch zu erahnen. Dagegen lassen sich die Schwingungsstrukturen bei [1(2)3]-Tetramantan und [1(2,3)4]-Pentamantan für alle gezeigten Anregungsenergien beobachten.

Der energetische Abstand zwischen den einzelnen Peaks ist annähernd gleich und beträgt gemittelt für Adamantan 160 meV (1290 cm^{-1}), für [1(2)3]-Tetramantan 150 meV (1210 cm^{-1}) und für [1(2,3)4]-Pentamantan 170 meV (1370 cm^{-1}). Nach Filik *et al.* [120] lassen sich bei Diamantoiden die Schwingungen im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} C-H- bzw. C-H₂-Schwingungsmoden des Grundzustands mit Wiege- und Biegecharakter zuordnen. Damit deutet das Auftreten der beobachteten Merkmale auf eine vibronische Progression durch Schwingungsmoden des Grundzustands hin. Dies soll im Abschnitt 6.4 bei der Betrachtung der einzelnen Spektren für die verschiedenen Diamantoide noch genauer betrachtet werden. Anhand einer solchen Progression kann auch das Verschwinden der Schwingungsstruktur bei höheren Anregungsenergien erklärt werden. Diese tritt am deutlichsten auf, wenn die Relaxation aus nur einem Zustand, meist dem Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands, erfolgt. Kommt es nach einer höheren Anregung zunächst zu nicht-strahlenden Zerfällen in den ersten angeregten Zustand, werden dort auch andere Schwingungsni-

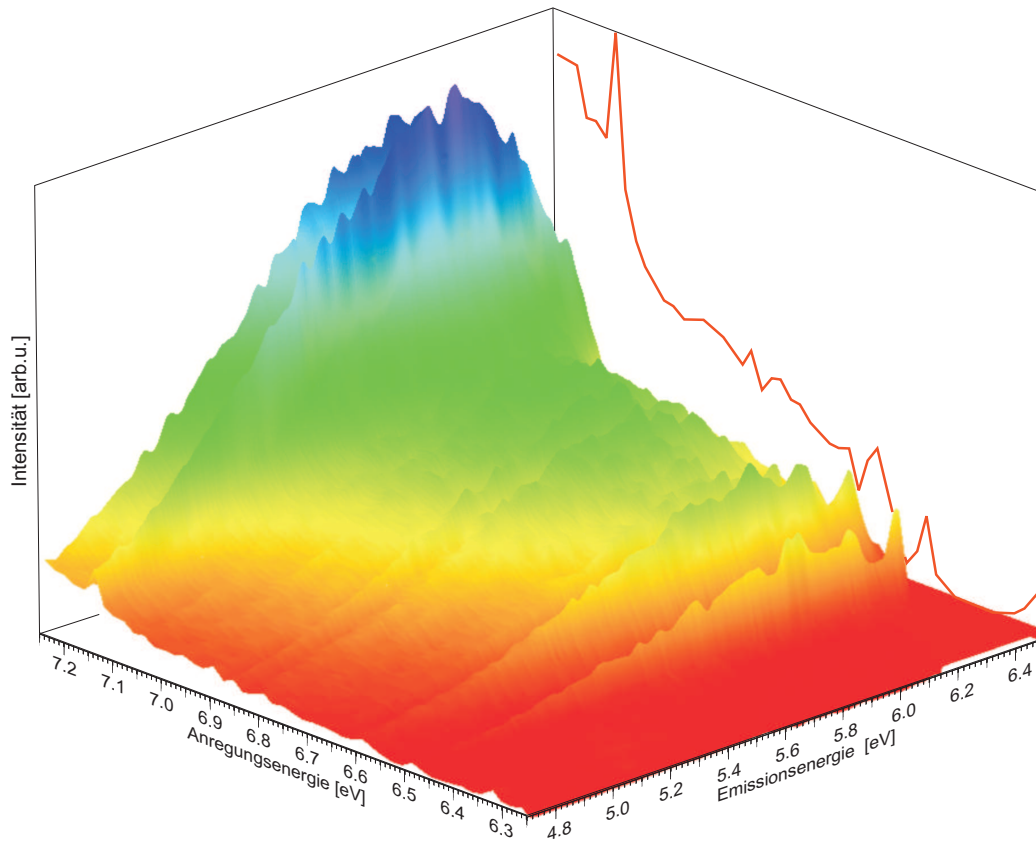


Abbildung 6.9: Entwicklung der Lumineszenz bei Variation der Anregungsenergie. Das farbkodierte Höhenprofil zeigt, wie sich das energieaufgelöste Lumineszenzspektrum mit ansteigender Anregungsenergie ändert. Neben dem Verschwinden der Vibrationsstruktur ist ein starker Anstieg der Gesamtintensität bei höheren Anregungsenergien zu beobachten. Integration entlang der Achse für die Emissionsenergie ergibt das links dargestellte Ausbeutespektrum.

veaus besetzt, von denen dann die strahlende Relaxation in den Grundzustand erfolgt. Daraus resultiert ein Verschmieren der Progressionsstruktur für höhere Anregungsenergien, wie es in den Spektren in Abbildung 6.4 zu sehen ist.

Ergänzend zu den bereits gezeigten Adamantanspektren verschiedener Anregungsenergien wurde eine weitere Messreihe energieaufgelöster Spektren aufgenommen. Dafür wurde die Anregungsenergie in 50 äquidistanten Schritten zwischen 6.25 eV und 7.25 eV variiert und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Jedes Spektrum ist auch hier aus zwei Einzelspektren zusammengesetzt. Um eine solche Messreihe mit 100 Spektren innerhalb eines vertretbaren Zeitrahmens aufnehmen zu können, musste die Messdauer je Spektrum von den sonst verwendeten ca. 120 Minuten auf 15 Minuten reduziert werden. Obwohl sich dies in einem deutlich höheren Rauschanteil bemerkbar macht, bietet dieser Datensatz die einmalige Möglichkeit, die Entwicklung der Lumineszenz bei zunehmender Anregungsenergie darzustellen. Denn beim gewonnen Datensatz ist nun auch ein Intensitätsvergleich zwischen den Spektren möglich, da immer die gleiche Probe verwendet wurde, diese nicht geheizt werden musste und Temperatur sowie Druck in der Messzelle damit als konstant betrachtet werden können. Abbildung 6.9 zeigt diese Entwicklung in Form eines farbkodierten Höhenprofils über einer Matrix aus Anregungs-

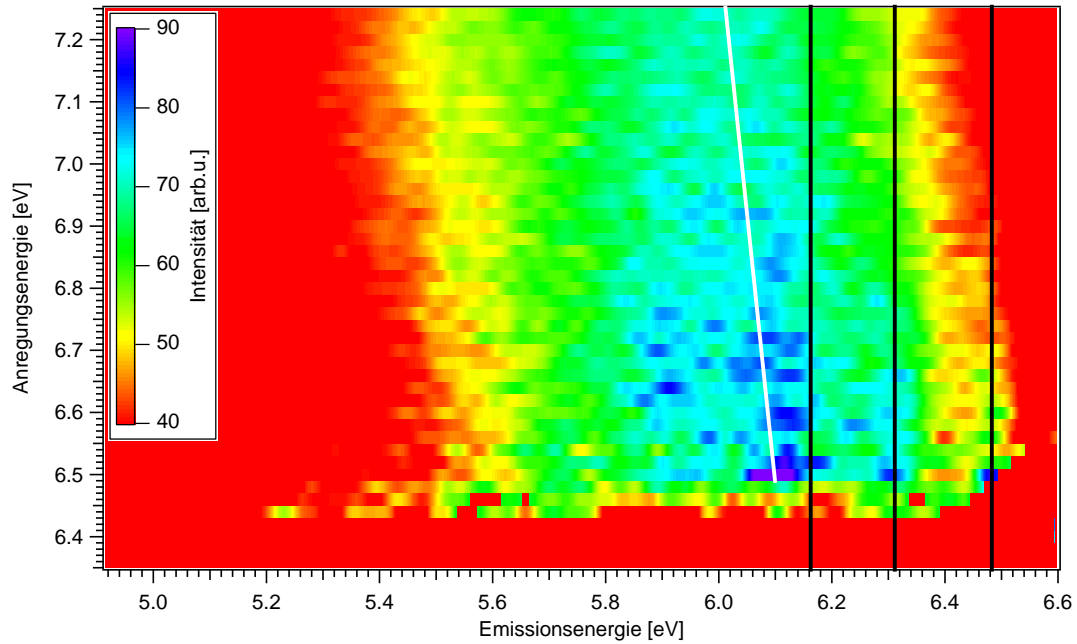


Abbildung 6.10: Entwicklung der Lumineszenz bei Variation der Anregungsenergie für den Fall, dass die Intensitäten der Spektren anhand des Lumineszenzsausbeutespektrums normiert werden. Die schwarzen Linien zeigen die Lage der einzelnen Strukturen. Diese sind ab einer Anregungsenergie von 6.7 eV nur noch schwer zu identifizieren. Die weiße Linie markiert die Verschiebung des Maximums im Spektrum für steigende Anregungsenergien.

und Emissionsenergie (x- bzw. y-Achse).

Neben dem zuvor beschriebenen Verschwinden einzelner Strukturen zeigt die Darstellung in Abbildung 6.9 einen starken Anstieg der Gesamtintensität der Lumineszenz bei steigender Anregungsenergie. So vervierfacht sich die Intensität des Emissionsmaximums bei etwa 6.1 eV, vom ersten Auftreten von Lumineszenz bei einer Anregungsenergie von ca. 6.5 eV, bis zum Auftreten des Maximums (Anregungsenergie 7.13 eV). Dies zeigt sich auch im links als Projektion dargestellten Ausbeutespektrum, welches sich durch die Integration entlang der Emissionsenergie ergibt. Dieses Ausbeutespektrum entspricht dabei, abgesehen von der sich aus 50 Messpunkten ergebenden geringeren Auflösung, gut den von Landt et al. gemessenen Daten [7].

Normiert man die Spektren anhand des Ausbeutespektrums auf vergleichbare Intensität und trägt diese über Anregungs- und Emissionsenergie auf, ergibt sich ein Diagramm, wie in Abbildung 6.10 dargestellt. Hier geben die schwarz eingezeichneten Linien die Lage der Schwingungsstrukturen wieder. Die weiße Linie markiert die Lage des Intensitätsmaximas (Einhüllende der Spektren). Die Maxima bei 6.16 eV, 6.31 eV und 6.48 eV tauchen zusammen mit der Lumineszenz bei einer Anregungsenergie von etwa 6.5 eV auf. Auch in dieser Darstellung ist zu erkennen, dass die Schwingungsstrukturen für höhere Anregungsenergien verschwinden. Bereits ab einer Anregungsenergie von 6.7 eV ist es schwierig, diese noch zu identifizieren. Weiter ist bei steigender Anregungsenergie eine sehr leichte Rotverschiebung der Maxima in den Spektren zu beobachten. So verschiebt sich das Intensitätsmaximum vom Einsetzen der Lumineszenz ($E_{\text{Anregung}} \sim 6.5 \text{ eV}$) bis zum Ende der Messreihe ($E_{\text{Anregung}} = 7.25 \text{ eV}$) um 100 meV, von 6.1 eV auf 6.0 eV.

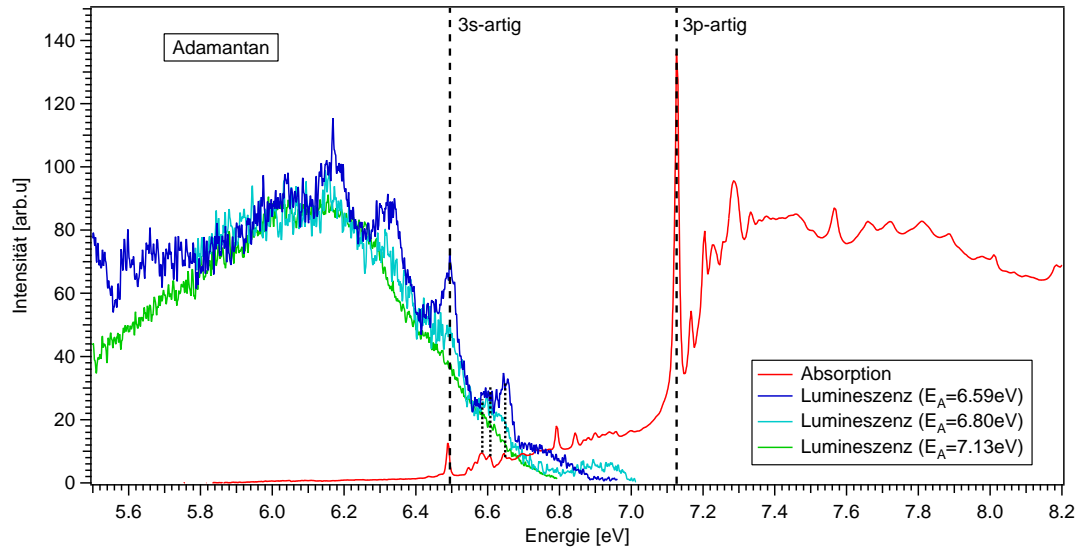


Abbildung 6.11: Gegenüberstellung von Absorption und Emission bei Adamantan. Die Anregungsenergie für das spektral aufgelöste Lumineszenzspektrum beträgt 6.59 eV. Absorptionsdaten nach [7].

6.4 Betrachtung der einzelnen Spektren

6.4.1 Niedere Diamantoide

Adamantan

Wie in Abschnitt 6.3.1 beschrieben, zeigen die Lumineszenzspektren der Diamantoide bei niedrigen Anregungsenergien deutliche Strukturen, die bei höheren Anregungsener-

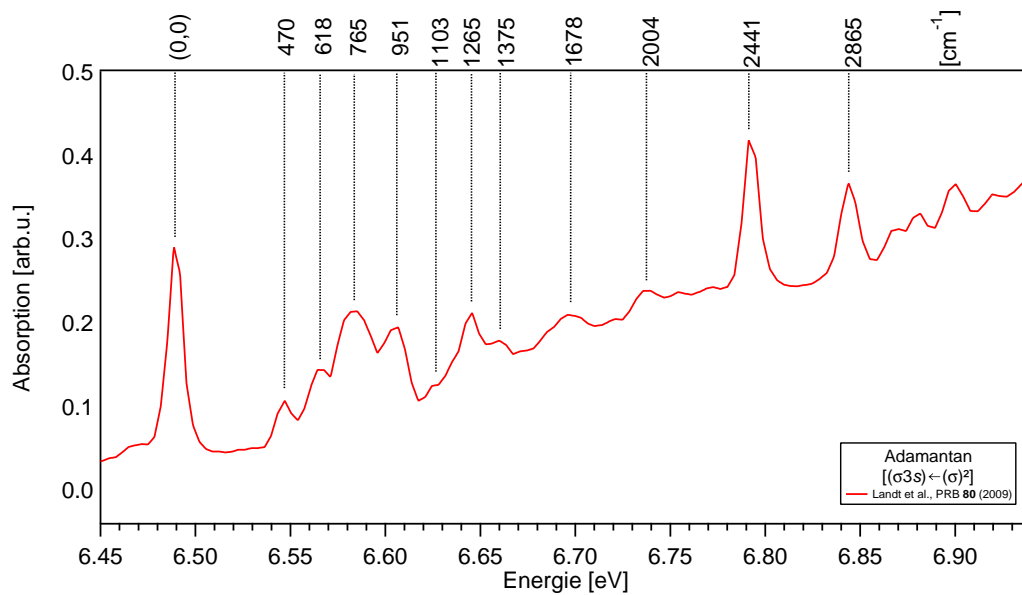


Abbildung 6.12: Ausschnitt des Absorptionspektrums von Adamantan für den Bereich von 6.45 eV bis 6.94 eV, mit Angabe der Wellenzahlen nach Landt et al. [6].

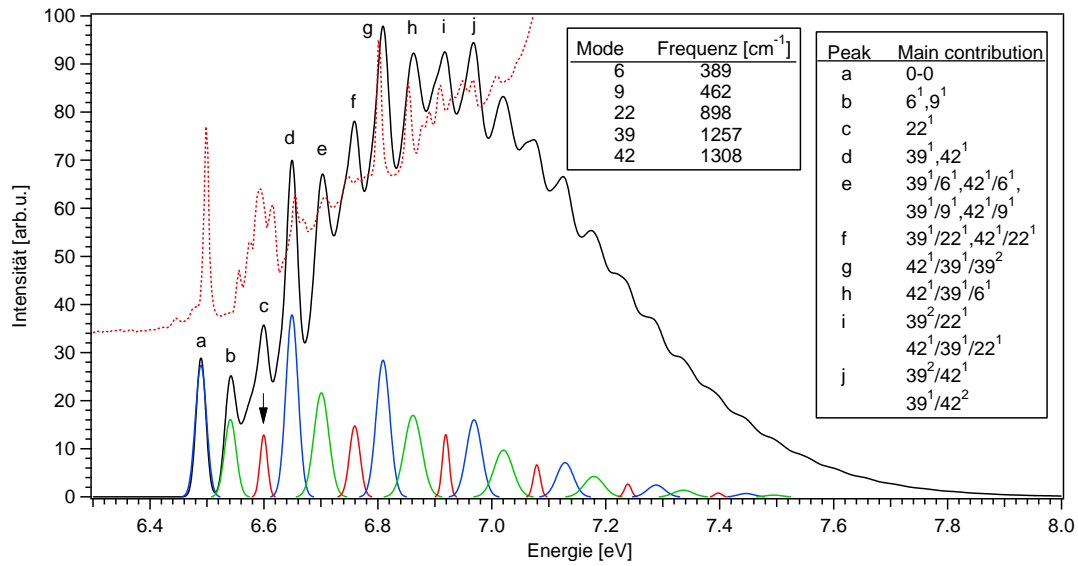


Abbildung 6.13: Berechnetes vibrationsaufgelöstes Absorptionsspektrum [121] für den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$. Die gestrichelte rote Linie zeigt zum Vergleich das gemessene Absorptionsspektrum nach Landt [7]. In der Tabelle finden sich die Frequenzen der Vibrationsmoden und ihre Besetzung.

gien verschwinden. Das Absorptionsspektrum von Adamantan weist ebenfalls eine deutliche Struktur auf, die bereits eingehend untersucht und auch weitgehend verstanden ist [6, 122, 3, 123]. Werden nun Lumineszenz- und Absorptionsspektren zusammen aufgetragen, ergibt sich das Diagramm in Abbildung 6.11. Die Absorptionsdaten entstammen dabei der Arbeit von Landt *et al.* [7]. Die Spektren sind zum besseren Vergleich in der Höhe aneinander angepasst dargestellt. Bei Anregung mit 6.59 eV zeigte Adamantan die deutlichsten Strukturen im Lumineszenzspektrum. Da sich bei steigender Anregungsenergie nur die Intensität, nicht aber die energetische Lage dieser Strukturen verändert (s. Abschnitt 6.3.1), sollte die folgende Betrachtung der Strukturen dieses Spektrums auch auch für höhere Anregungsenergien gelten.

Im Vergleich von Absorptions- und Lumineszenzspektrum ($E_A=6.59$ eV) in Abbildung 6.11 fällt im Überlappbereich von 6.55 eV bis 6.65 eV die Ähnlichkeit der mit gestrichelten Linien markierten Strukturen auf. Wie in Abschnitt 3.2.4 erläutert, wird das Absorptionsspektrum im Allgemeinen durch die vibronischen Übergänge des angeregten Zustands beeinflusst, das Emissionsspektrum dagegen durch die Schwingungszustände des Grundzustands. Ähneln sich nun die Strukturen beider Spektren wie im vorliegenden Fall, so deutet dies darauf hin, dass die Schwingungsquanten in Grund- und angeregtem Zustand recht ähnlich sind.

Nach Vörös *et al.* können die Absorptionslinien bei 6.49 eV und 7.13 eV rydbergartigen Zuständen mit 3s bzw. 3p-Charakter zugeordnet werden [122]. Dabei stellt der 3s-artige Zustand den niedrigsten angeregten Zustand S_1 ($[(3\sigma s) \leftarrow (\sigma^2)]$) dar [122]. Der 3p-artige Zustand soll hier als vierter angeregter Zustand S_4 bezeichnet werden. Diese Bezeichnung folgt aus den später in diesem Abschnitt vorgestellten Rechnungen. Der Zustand S_1 wird von vibronischen Übergängen im Bereich von 6.5 eV bis 7.13 eV begleitet [122, 123]. Der hier zu betrachtende angeregte Zustand Adamantans liegt damit über dem Schwingungsgrundzustand von S_1 . Das Ausbeutespektrum (Abb. 6.7) zeigt unterhalb von 6.59 eV nur geringe Lumineszenzanregung. Auch für eine direkte Anregung des Schwingungsgrundzustands von S_1 bei 6.5 eV zeigt sich in der Lumines-

zenausbeute nur geringe Resonanz.

Nach Filik *et al.* [120] lassen sich die Schwingungszustände des elektronischen Grundzustands bei Diamantoiden nach ihren Frequenzen in 4 Kategorien einteilen. Schwingungen im Bereich von 250 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} entsprechen den Bewegungen der Kohlenstoffatome zueinander. Im Bereich von 900 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} sind CH-Wiegeschwingungen und CH_2 -Drehschwingungen angesiedelt. CH_2 -Scherschwingungen finden sich zwischen 1400 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} und CH-Streckschwingungen von 2800 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} . Die angeregte Schwingungsmode liegt bei etwa 879 cm^{-1} . In Abbildung 6.12 sind den Vibrationsmoden im Absorptionsspektrum von Landt [6] Wellenzahlen zugeordnet. Um 879 cm^{-1} finden sich zwei Moden, je eine bei 765 cm^{-1} und bei 951 cm^{-1} . Bei der Gegenüberstellung von Lumineszenz- und Absorptionsspektrum wurde die Ähnlichkeit der Schwingungsquanten des ersten angeregten und des Grundzustands festgestellt. Wird die Einteilung von Filik *et al.* [124] aufgrund dieser Ähnlichkeit für eine erste Abschätzung auf den ersten elektronisch angeregten Zustand übertragen, stellen die beiden Moden Schwingungszustände des Kohlenstoffkäfts dar.

Abbildung 6.13 zeigt das Ergebnis aktueller Rechnungen für die schwingungsaufgelöste Anregung von S_0 nach S_1 an Adamantan. Die Rechnungen entstanden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Roland Mitric (Freie Universität Berlin) durch Herrn Jens Petersen. Zum Vergleich ist auch in dieser Abbildung wieder das Absorptionsspektrum von Landt *et al.* mit eingetragen (gestrichelte Linie). Unterhalb des berechneten Spektrums sind verschiedenfarbig die drei Schwingungsprogressionen eingezeichnet, aus deren Überlagerung sich der Rechnung nach die Schwingungsstruktur des Spektrums ergibt. Der breite Untergrund des Spektrums resultiert aus einer Vielzahl, in unterschiedlichen Kombinationen angeregten, Schwingungsmoden. Die Tabellen in der Abbildung identifizieren die zu den Peaks gehörenden Schwingungsmoden und geben die dazugehörigen Frequenzen und deren Zusammensetzung (*Main contribution*) an. Die Anteile sind hierbei ausgehend vom Schwingungsgrundzustand von S_1 angegeben. Der Ursprungszustand ist in allen Fällen der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands S_0 . 6^1 bedeutet, dass ein Schwingungsquant in Mode 6 angeregt wird. Unterschiedliche Anteile sind durch Kommata getrennt, während Schrägstriche auf eine gleichzeitige Anregung der Moden hinweisen. $39^1/6^1$ steht demnach für die gleichzeitige Anregung je eines Quants der Moden 39 und 6. In der Gegenüberstellung lassen sich die Peaks a bis j aus der Rechnung gut den Linien im Absorptionsspektrum zuordnen. Der für die Anregung interessante Peak in der Rechnung ist Peak c, nach der Rechnung die Vibrationsmode 22 mit der Frequenz 898 cm^{-1} . Die Schwingungsmode, über welche die Lumineszenzanregung stattfand, ist den Rechnungen zufolge die Atmungsmode des Kohlenstoffkäfts [79].

Ergänzend zur Betrachtung der gerechneten Spektren soll die Vibrationsmode auch anhand der in Abbildung 6.14 dargestellten, berechneten Raman- bzw. Infrarotspektren identifiziert werden. Die Spektren wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels Dichtefunktional-Theorie (DFT) mit dem Hybridfunktional B3LYP Basissatz 6-311++(d,p), unter Verwendung von Gaussian09, Revision A.02 berechnet [77]. Gezeigt werden das Ramanspektrum des Adamantan-Grundzustands und das Infrarotspektrum des Adamantan⁺-Kations. Der Grundzustand des Kations sollte hier eine gute Näherung für den angeregten Zustand von Adamantan darstellen. Dies kann damit begründet werden, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des angeregten Elektrons in Rumpfnähe für den Fall eines Rydbergzustands sehr gering ist. Damit ist auch der Einfluss des Elek-

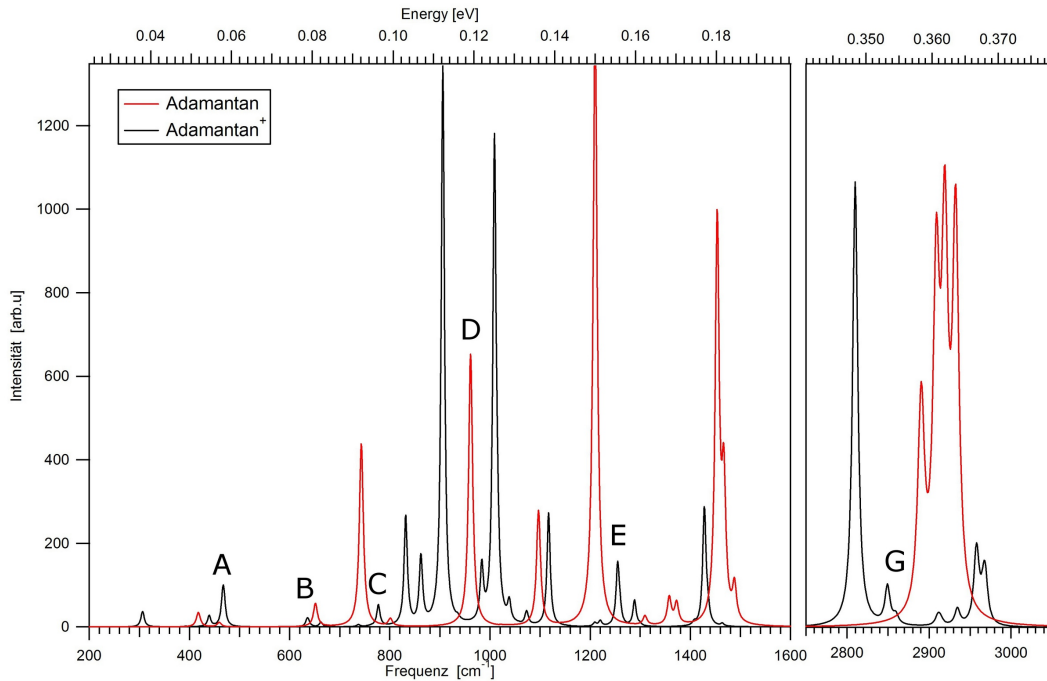


Abbildung 6.14: Berechnetes Raman bzw. Infrarotspektrum für Adamantan und Adamantan⁺. Eine Zuordnung ausgewählter Schwingungstypen findet sich in Tabelle 6.1.

trons auf die zur Berechnung der Schwingungsmoden wichtigen Bindungsenergien des Rumpfes gering und kann in erster Näherung vernachlässigt werden [71].

Tabelle 6.1 zeigt, dass fast alle der hier auftretenden Moden gut mit dem gerechneten Kationspektrum in Einklang gebracht werden können. Der Schwingungszustand mit der Frequenz von 951 cm^{-1} lässt sich dem Grundzustand zuordnen und gehört zu einer Kombination aus CH-Streck und CCC-Biegeschwingung. Der Zustand mit der Frequenz von 2441 cm^{-1} kann dagegen keinem der beiden Spektren zugeordnet werden. Shang *et al.* [125] führen diesen Zustand zwar in ihrer Arbeit auf, weisen diesem aber keinen Schwingungstyp zu. Die Zuordnung der anderen Schwingungstypen wurde mit dem Programm GaussView 5 vorgenommen [77]. Die in der Tabelle genannten Schwingungstypen entsprechen den von Shang *et al.* und Filik *et al.* [125, 120] identifizierten. Die verbleibende Schwingungsmoden im Bereich der Anregungsenergie bei 765 cm^{-1} liegt etwas niedriger als in der zuvor betrachteten Rechnung, entspricht jedoch nach Tabelle 6.1 auch wieder der Atmungsmoden des Kohlenstoffkäfigs für den angeregten Zustand.

Im Folgenden soll die spektral aufgelöste Lumineszenz diskutiert werden. Anhand des gemessenen Lumineszenzspektrums in Abbildung 6.11 ist zu erkennen, dass zum Einen ein direkter strahlender Zerfall aus dem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand erfolgt. Zum anderen deuten die Strukturen zwischen 6.6 und 6.5 eV auf strahlunglose Relaxation in niedrigere Schwingungszustände bis hin zu $\nu = 0$ und einen darauffolgenden strahlenden Zerfall in den Grundzustand. Die periodisch auftretenden Strukturen unter 6.49 eV können sich aus einer vibronischen Progression ergeben. Gemittelt ergibt sich im Lumineszenzspektrum ein Abstand von $160 \pm 5\text{ meV}$, entsprechend $1290 \pm 40\text{ cm}^{-1}$, was zu einer CH_2 -Dreh- bzw. CH-Biegeschwingung des Grundzustands passt.

Ein weiterer Peak findet sich im Lumineszenzspektrum (Abbildung 6.11) etwa 50 meV über der Anregungsenergie. Diesem kann nach Tabelle 6.1 die Schwingungsmoden mit

Mode	Freq.[cm ⁻¹]	Adamantan	Adamantan ⁺	Schwingungstyp
A	470±30		x	CC-biege
B	618±30		x	CC-biege
C	765±30		x	CC-biege (<i>Atmung</i>)
D	951±30	x		CH-streck + CCC-biege Kombi
E	1265±30		x	CH ₂ -dreh, CH-biege
	2441±30			CH-streck
G	2865±30		x	CH-streck (<i>symmetrisch</i>)

Tabelle 6.1: Versuchsweise Zuordnung der beobachteten Schwingungsmoden. In den ersten beiden Spalten finden sich die Modenbezeichnung nach Abbildung 6.14 und die zugehörigen Frequenzen. Spalte drei und vier geben an, ob die jeweilige Mode nach den Rechnungen Adamantan oder dem Adamantan-Kation zugeordnet werden kann. Die fünfte Spalte enthält die mit *GaussView5* [77] vorgenommene Charakterisierung der Moden.

der Frequenz 1265 cm⁻¹ (CH₂-Dreh bzw. CH-Biegeschwingung) zugeordnet werden. Die Intensität beträgt 41 % der Linie bei 6.49 eV. Adamantan konnte aufgrund seines hohen Dampfdrucks ohne Heizen in die Gasphase überführt werden, die Messungen erfolgten somit bei Zimmertemperatur. Wird eine Boltzmannverteilung für die Besetzung der Schwingungsmoden im Grundzustand angenommen, ergibt sich für eine Energie von 50 meV eine Besetzungswahrscheinlichkeit von rund 13 %. Diese Struktur könnte demnach als so genanntes *Hotband* betrachtet werden, andererseits sollte in diesem Fall die Intensität um den Faktor drei geringer sein.

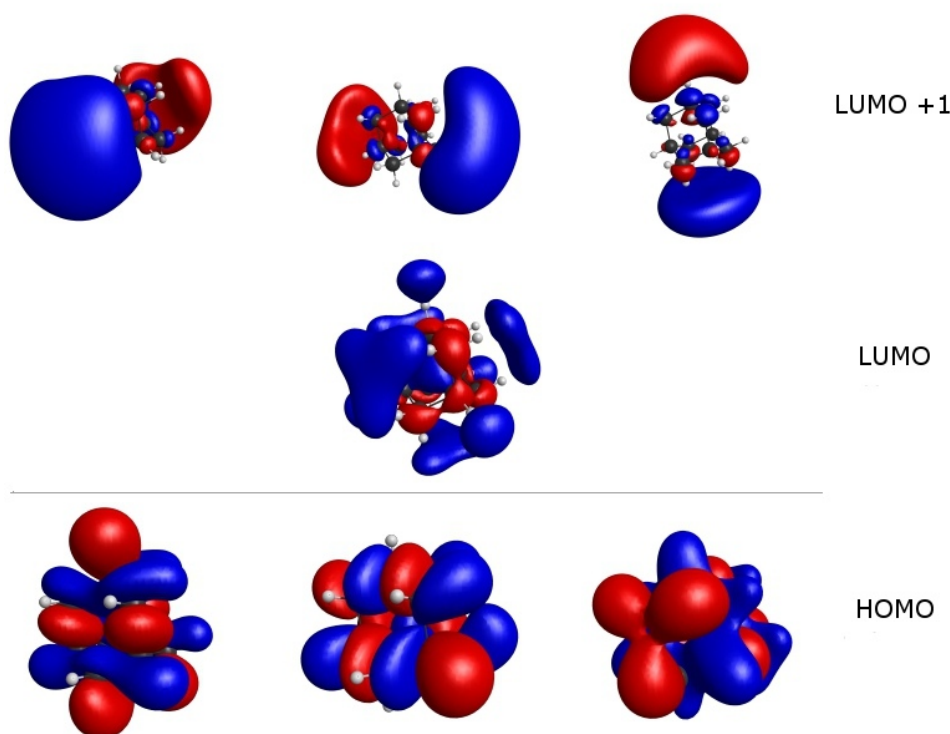


Abbildung 6.15: Berechnete Molekülorbitale für Adamantan. HOMO steht für das höchste besetzte Molekülorbital im Grundzustand. LUMO und LUMO+1 zeigen die errechneten Molekülorbitale der ersten angeregten Zustände.

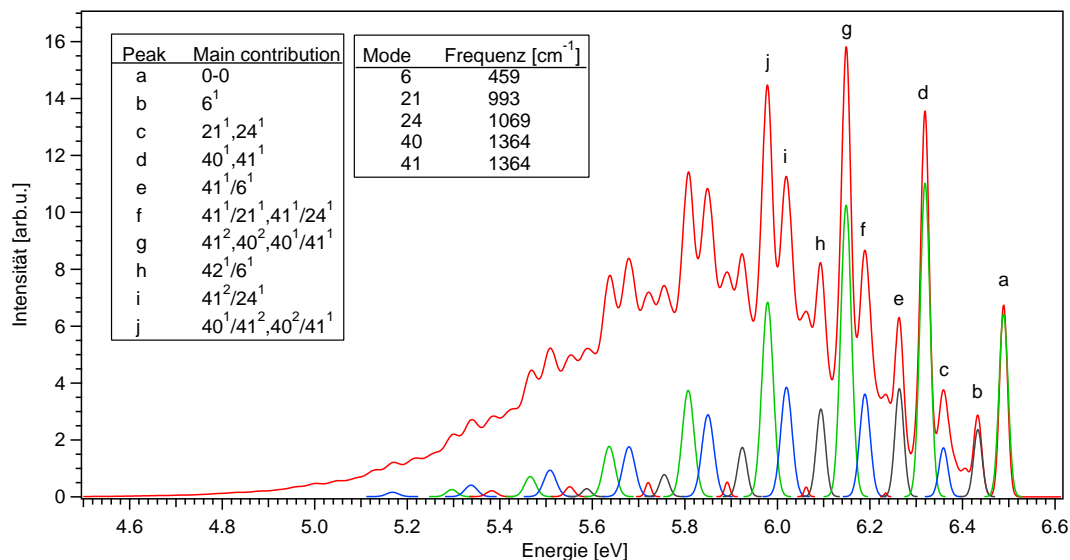


Abbildung 6.16: Berechnetes vibrationsaufgelöstes Emissionsspektrum für den Übergang $S_0 \leftarrow S_1$ [121]. Die Linien unter dem Spektrum zeigen anhand der Farben die zugrunde liegenden Schwingungsprogressionen. Die grüne Progression basiert dabei auf den Moden 40/41, die schwarze auf Mode 6 und die blaue auf Mode 21. In den dargestellten Tabellen finden sich die Frequenzen der Schwingungsmoden und ihre Besetzung.

Auch das Emissionsspektrum aus dem Schwingungsgrundzustand von S_1 wurde schwingungsaufgelöst durch die Gruppe von Roland Mitric berechnet. Die dabei verwendete Rechenmethode ist in Abschnitt 3.3 erläutert und lieferte für den Energiebereich von 6.0 – 7.5 eV vier Singulettzustände. Abbildung 6.15 zeigt die berechneten Molekülorbitale des HOMO, des LUMO und des LUMO+1. Dabei stellt das HOMO das höchste besetzte Molekülorbital des Grundzustands dar. Es existieren drei möglich geometrische Orientierungen der Orbitale, die sich jedoch aufgrund der hohen Symmetrie von Adamantan in der Zustandsenergie nicht voneinander unterscheiden. Das LUMO stellt die Molekülorbitale für den ersten angeregten Zustand S_1 dar, das LUMO+1 die Molekülorbitale für den nächsthöheren angeregten Zustand. Auch hier sind, wie in Abbildung 6.15 gezeigt, drei Orientierungen im Raum möglich. Aufgrund einer leichten Geometrieänderung im angeregten Zustand, weisen die Zustandsenergien hier geringe Unterschiede auf. Dies wird durch die unterschiedlichen Bezeichnungen ($S_2 - S_4$) ausgedrückt. Das berechnete Emissionsspektrum für den Übergang $S_1 \rightarrow S_0$ findet sich in Abbildung 6.16. Auch hier resultiert das Spektrum aus der Überlagerung verschiedener Schwingungsprogressionen. Diese sind, wie schon im Absorptionsspektrum, verschiedenfarbig aufgetragen. Der Abstand zwischen den Einzelpeaks der jeweiligen Progression liegt bei 1287 cm^{-1} , was nach Filik *et al.* [120] CH_2 -Dreh- bzw. CH -Biegeschwingungen entspricht. Werden nun das gemessene und das gerechnete Spektrum übereinandergelegt, ergibt sich Abbildung 6.17. Dabei ist das gerechnete Spektrum um 174 meV blauverschoben dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die besonders ausgeprägten Strukturen des gemessenen Spektrums gut mit der Schwingungsprogression, bestehend aus den Peaks a, d, g und j, übereinstimmen. Gemittelt ergibt sich hier bei den gemessenen Daten ein Abstand von $160 \pm 5 \text{ meV}$, entsprechend $1290 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$, zwischen den Strukturen, was sehr gut mit den berechneten 1287 cm^{-1}

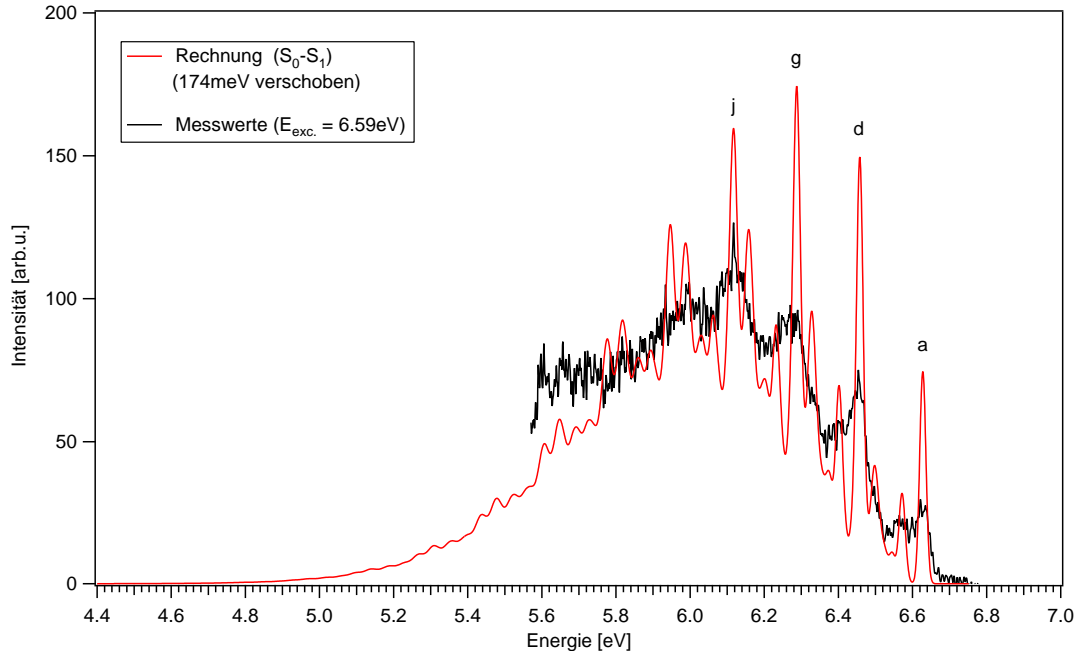


Abbildung 6.17: Vergleich des gemessenen Lumineszenzspektrums von Adamantan mit dem berechneten Emissionsspektrum für den Übergang $S_0 \leftarrow S_1$. Das gerechnete Spektrum ist zum besseren Vergleich 174 meV blauverschoben dargestellt. Die Vibrationsmoden a, d, g und j aus der Rechnung (s. Abb. 6.16) sind im gemessenen Spektrum gut zu erkennen.

übereinstimmt. Die Strukturen können also als vibronische Progression aus CH_2 -Dreh- und CH -Biegeschwingungen interpretiert werden. Die beiden anderen aufgeführten Schwingungsprogressionen sind im gemessenen Spektrum nur schwach ausgeprägt. Sie basieren der Rechnung zufolge zusätzlich auch noch auf Schwingungsmoden des Kohlenstoffskeletts bei 459 cm^{-1} , 993 cm^{-1} und 1069 cm^{-1} .

Diamantan

Wie im letzten Abschnitt bei der Betrachtung Adamants, werden in Abbildung 6.18 Emissions- und Absorptionsspektrum für Diamantan gegenübergestellt. Die Absorption weist, anders als bei Adamantan, im Bereich des Überlapps beider Spektren keine deutliche Struktur auf. Die Energie der Absorptionsmerkmale bei 6.76 eV und 6.84 eV wurde zur Anregung gewählt, da unterhalb dieser nur geringe Lumineszenzanregung festgestellt wurde. Dieses Verhalten lässt sich über die Diamantanstruktur erklären. Ausgehend vom hochsymmetrischen Adamantan führt die Erweiterung um einen weiteren Kohlenstoffkäfig zu Diamantan. Aus der Erweiterung ergibt sich eine Symmetrierniedrigung von T_d (Adamantan) zu D_{3d} . Aus der D_{3d} -Symmetrie folgt für Diamantan die Schwächung des 3s-artigen Zustands, wogegen der 3p-artige Zustand aufspaltet [122]. Das wird im Absorptionsspektrum in Form der beiden Linien bei 6.76 eV und 6.84 eV sichtbar [123]. Diese beiden Linien finden sich auch im Lumineszenzausbeutespektrum (Abb. 6.7). Die Lumineszenzanregung Diamantans ist also erst über die 3p-Zustände möglich. Wie auch bei Adamantan, ergibt sich bei Anregung der 3p-artigen Zustände ein wenig strukturiertes, breites Spektrum. Dessen maximale Intensität liegt

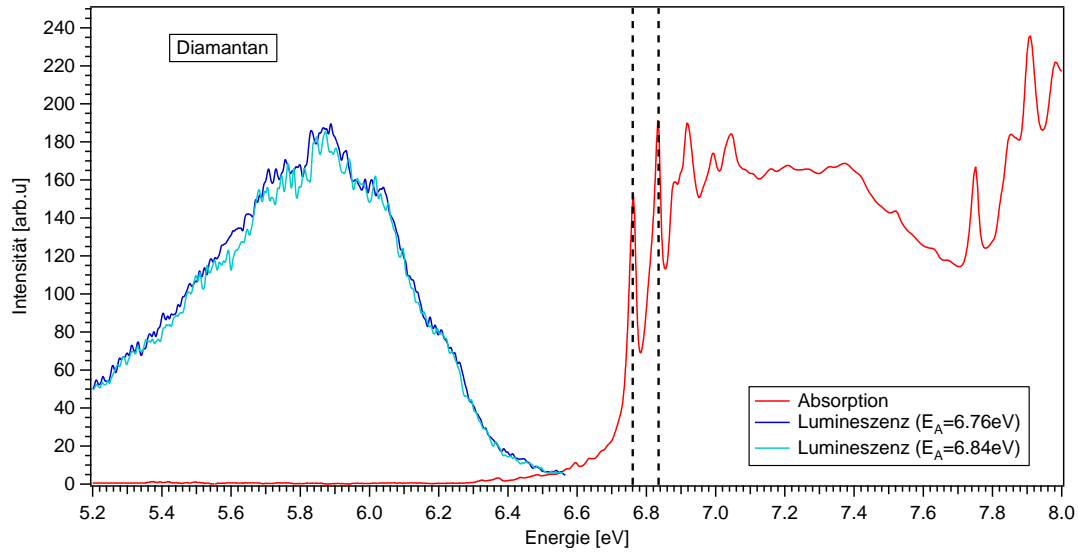


Abbildung 6.18: Gegenüberstellung von Absorption und Emission bei Diamantan. Die gestrichelten Linien markieren die Anregungsenergien. Absorptionsdaten nach Landt *et al.* [6].

bei 5.9 ± 0.1 eV und die Breite, hier definiert durch den Abfall der Intensität auf 50 %, beträgt 0.8 ± 0.2 eV.

Abbildung 6.19 zeigt die Multipeak-Anpassung des Spektrums unter Verwendung von Kurven mit Voigt-Profil. Werden die Maxima der Kurven an der energetischen Position der Schultern im Spektrum ausgerichtet, so lässt sich das Spektrum mit sieben Kurven sehr gut darstellen. Die energetische Lage und die Abstände zwischen den Kurven sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. In der Tabelle finden sich auch die Werte für den Fit des Diamantanspektrums mit $E_A = 7.84$ eV, auf dessen gesonderte Abbildung aufgrund der hohen Ähnlichkeit verzichtet wurde. Der Abstand zwischen den Peaks

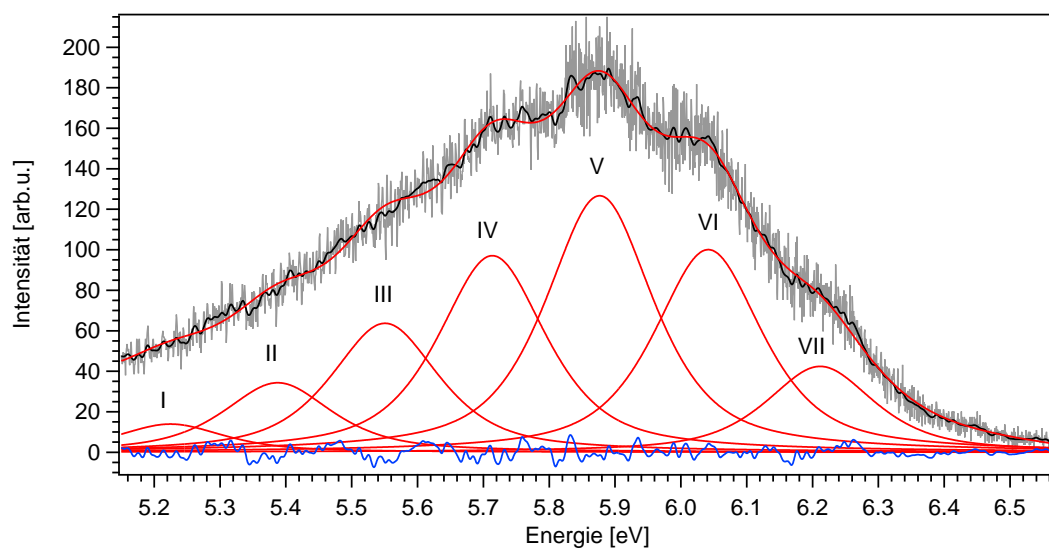


Abbildung 6.19: Fit des gemessenen Lumineszenzspektrums von Diamantan ($E_A = 6.76$ eV). Die Fitkurven sind rot dargestellt, die Residuen blau, schwarz die geglätteten Messwerte, grau die Originaldaten.

ist in beiden Fällen innerhalb der Fehlergrenzen annähernd konstant, im Durchschnitt ergibt sich für die Anregung mit 7.84 eV mit 174 meV ein um 9 meV größerer Abstand. Diese Abweichung liegt jedoch innerhalb der Messungenauigkeit. Der durchschnittliche Linienabstand für beide Spektren beträgt 170 meV. Wenn die Struktur auf eine vibronische Progression zurückzuführen ist, ergibt sich damit für die zugrunde liegende Schwingungsmoden eine Frequenz von etwa 1370 cm^{-1} .

Die Frequenz dieser Schwingungsmoden deutet nach der von Filik *et al.* für Diamantoide vorgenommenen Einteilung der Schwingungstypen [120], auf eine CH_2 -Scherschwingung.

Auch für Diamantan wurde von Herrn Jens Petersen aus der Gruppe von Roland Mitric (FU-Berlin) ein vibrationsaufgelöstes Lumineszenzspektrum berechnet. Das Ergebnis findet sich zusammen mit dem gemessenen Spektrum ($E_A=6.76 \text{ eV}$) in Abbildung 6.20. Die energetische Lage des gerechneten Spektrums orientiert sich an den Schultern des gemessenen Spektrums und es ist um 40 meV rotverschoben dargestellt. Die Tabellen in der Abbildung identifizieren die zu den Peaks gehörenden Vibrationsmoden und geben die dazugehörigen Frequenzen und deren Zusammensetzung (*Main contribution*) an. Die Nomenklatur entspricht der der Adamantanrechnungen. In der Gegenüberstellung lassen sich die Peaks a, c, e und j aus der Rechnung den schwachen Schultern des Spektrums zuordnen. Die Rechnung zeigt, dass sich das Lumineszenzspektrum, wie auch bei Adamantan, aus einer Überlagerung mehrerer Schwingungsprogressionen zusammensetzt. Diese basieren hauptsächlich auf den Schwingungsmoden 30 und 64 mit den Frequenzen 1001 cm^{-1} bzw. 1391 cm^{-1} und sind in Abbildung 6.20 unter dem Spektrum verschiedenfarbig dargestellt. Die Schwingungsmoden repräsentieren hier eine Kombination aus CH_2 -Scherschwingungen mit Schwingungen des Kohlenstoffkäfigs [79]. Dies passt sehr gut zum Ergebnis des zuvor betrachteten Multipeakfits (1370 cm^{-1}), auch wenn der Fit nicht alle in der Rechnung ermittelten Schwingungsmoden zeigen kann. Beim Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Spektrum fällt auf, dass die Schwingungsmoden der Scherschwingung in der Rechnung deutlich höhere Intensitäten aufweisen und in Form schmalbandiger Strukturen im Spektrum auftauchen. Das gemessene Spektrum dagegen ist breit und zeigt abgesehen von schwachen Schultern keine deutliche Struktur. Dieser Unterschied lässt sich aus der Rechnung erklären. Die Modellierung des ersten angeregten Zustands erfolgt über eine Optimierung der Geometrie

Anregung bei 6.76 eV				Anregung bei 6.84 eV		
	Position [eV]	Abstand [eV]	Abstand [cm^{-1}]	Position [eV]	Abstand [eV]	Abstand [cm^{-1}]
I	5.225 ± 0.005	-	-	5.163 ± 0.005	-	-
II	5.388 ± 0.005	0.163	1314 ± 40	5.323 ± 0.01	0.160	1290 ± 40
III	5.551 ± 0.005	0.163	1314 ± 40	5.508 ± 0.01	0.185	1492 ± 40
IV	5.714 ± 0.005	0.163	1314 ± 40	5.688 ± 0.01	0.180	1451 ± 40
V	5.877 ± 0.005	0.163	1314 ± 40	5.863 ± 0.01	0.175	1411 ± 40
VI	6.042 ± 0.005	0.165	1331 ± 80	6.033 ± 0.01	0.170	1371 ± 40
VII	6.212 ± 0.005	0.170	1371 ± 40	6.208 ± 0.01	0.175	1411 ± 40
Mittelung		0.165	1331		0.174 ± 0.03	1404

Tabelle 6.2: Gefittete energetische Position und Abstand der Strukturen in den Diamantan-spektren für die Anregungsenergien $E_A=6.76 \text{ eV}$ und $E_{exc}=6.84 \text{ eV}$. Der Fit des Spektrums bei einer Anregungsenergie von $E_A=6.76 \text{ eV}$ ist in Abbildung 6.19 dargestellt.

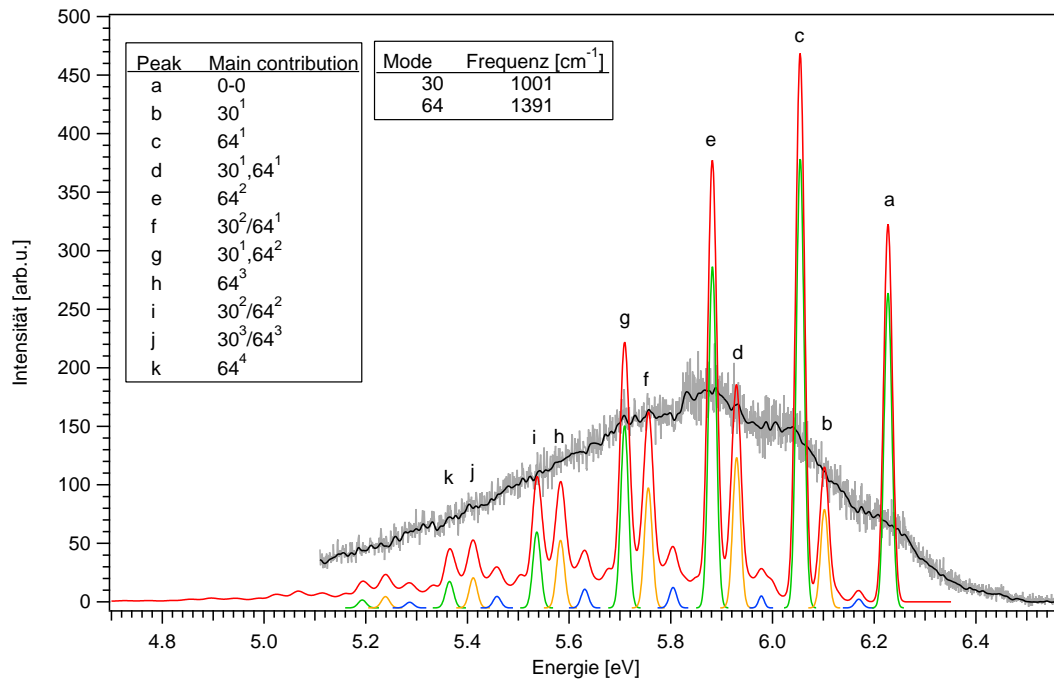


Abbildung 6.20: Vergleich von gerechnetem und gemessenem Lumineszenzspektrum von Diamant. Die energetische Lage des berechneten Spektrums ist um 40 meV zu niedrigeren Energien verschoben und orientiert sich an der Struktur des gemessenen Spektrums.

in Abhängigkeit von der Zustandsenergie. Der in der Rechnung gefundene niedrigste angeregte Zustand S_1 entspricht nun dem aus Symmetriegründen eigentlich verbotenen $3s$ -artigen Zustand bei 6.25 eV. Dieser weist in der Rechnung im angeregten Zustand eine leicht veränderte Struktur auf. Damit wäre ein Dipolübergang für diesen Zustand dann teilweise erlaubt. Aus diesem Grund wurde dieser Zustand in der Rechnung als S_1 angenommen. Die nächsthöheren angeregten Zustände S_2 und S_3 entsprechen den elektronischen angeregten Zuständen bei 6.76 eV und 6.84 eV, über die die Lumineszenz im Experiment angeregt wurde. Für eine vollständige schwingungsaufgelöste Berechnung des Emissionsspektrums aus diesen Zuständen müsste zunächst die aus der Anregung resultierende Besetzung der Schwingungszustände von S_2 bzw. S_3 bestimmt werden. Im Anschluss müsste die Besetzung der Schwingungszustände von S_1 berechnet werden, wie sie sich aus den, dem Emissionsspektrum zufolge, wahrscheinlich nicht strahlenden Übergängen $S_1 \leftarrow S_2$ bzw. $S_1 \leftarrow S_3$ ergibt. Aus dieser Besetzung wäre dann das Emissionsspektrum für den Übergang $S_0 \leftarrow S_1$ zu berechnen. Die Anzahl und die verschiedenen Zeitskalen der hierbei zu beachtenden Übergänge machen eine solche Berechnung derzeit extrem rechenintensiv und auch fehleranfällig [79, 80]. Gleichzeitig erklärt sich aus dieser Betrachtung aber auch die breite und wenig strukturierte Form des Lumineszenzspektrums von Diamant. Es ergibt sich eine Vielzahl an möglichen Übergängen, wenn als Ausgangszustand für die Lumineszenz nicht nur der Schwingungsgrundzustand von S_1 betrachtet wird, sondern auch dessen Schwingungsmoden miteinbezogen werden. Erfolgt ein Großteil dieser Übergänge strahlend, verbreitern sich die in der Rechnung gezeigten Linien und in der Überlagerung ergibt sich ein breites, wenig strukturiertes Spektrum.

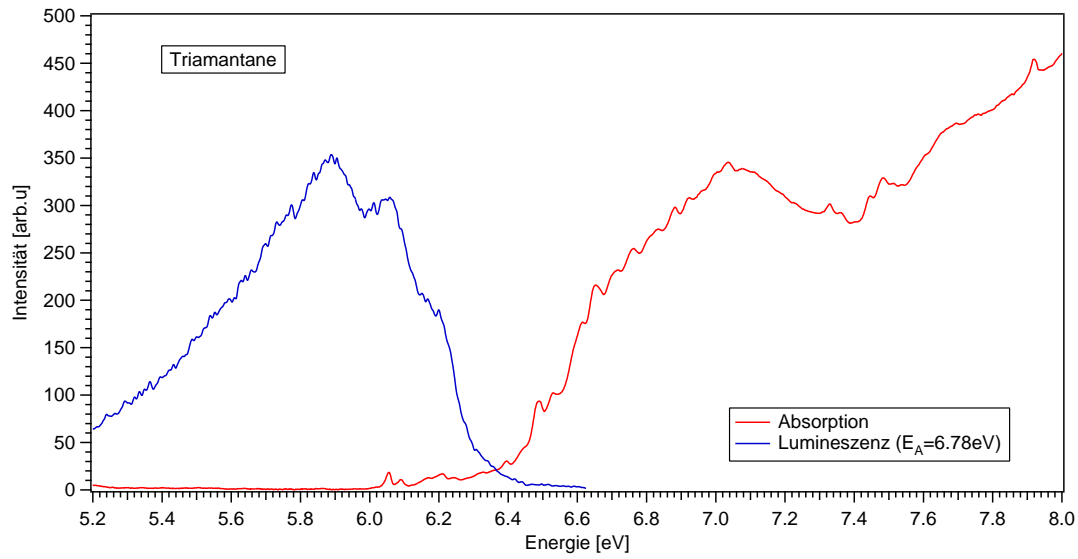


Abbildung 6.21: Gegenüberstellung von Absorption und Emission bei Triamantan. Absorptionsdaten nach Landt *et al.* [6].

Triamantan

Triamantan stellt mit drei Adamantankäfigen das größte unter den niederen Diamantoiden dar. Abbildung 6.21 zeigt die Gegenüberstellung des Absorptions- und des Lumineszenzspektrums für Triamantan. Das Absorptionsspektrum stammt aus der Arbeit von Landt *et al.* [6]. Das Lumineszenzspektrum ist breit, die Struktur scheint hier etwas stärker ausgeprägt als bei Diamantan. Das Maximum des Spektrums liegt bei $5.86 \text{ eV} \pm 0.02 \text{ eV}$. Wie schon bei Adamantan, finden sich im Überlappbereich Strukturen im Emissionsspektrum, die in der energetischen Lage gut zu den Strukturen des Absorptionsspektrums passen. Im Vergleich ist die C_{2v} -Symmetrie Triamantans niedriger als die von Diamantan (D_{3h}) und die T_d -Symmetrie von Adamantan. Aus der C_{2v} -Symmetrie folgt für Triamantan, dass der 3s-artige Zustand im Vergleich zu Diamantan nicht so stark abgeschwächt ist und sich im Absorptionsspektrum bei 6.06 eV gut erkennen lässt.

Leider führten Versuche das Emissionsspektrum von Triamantan schwingungsaufgelöst

Anregung bei 6.76 eV			
	Position eV	Abstand $\pm 0.02 \text{ eV}$	Abstand in cm^{-1}
I	5.19 ± 0.01	-	-
II	5.35 ± 0.01	0.16	1290
III	5.53 ± 0.01	0.18	1451
IV	5.70 ± 0.01	0.17	1371
V	5.86 ± 0.01	0.16	1290
VI	6.05 ± 0.01	0.19	1532
VII	6.19 ± 0.01	0.14	1129
Mittelung		0.167	1344

Tabelle 6.3: Gefittete energetische Position und Abstand der Strukturen im Triamantanspektrum ($E_A = 6.76 \text{ eV}$). Der Fit aus sieben Einzelpeaks ist in Abbildung 6.22 dargestellt.

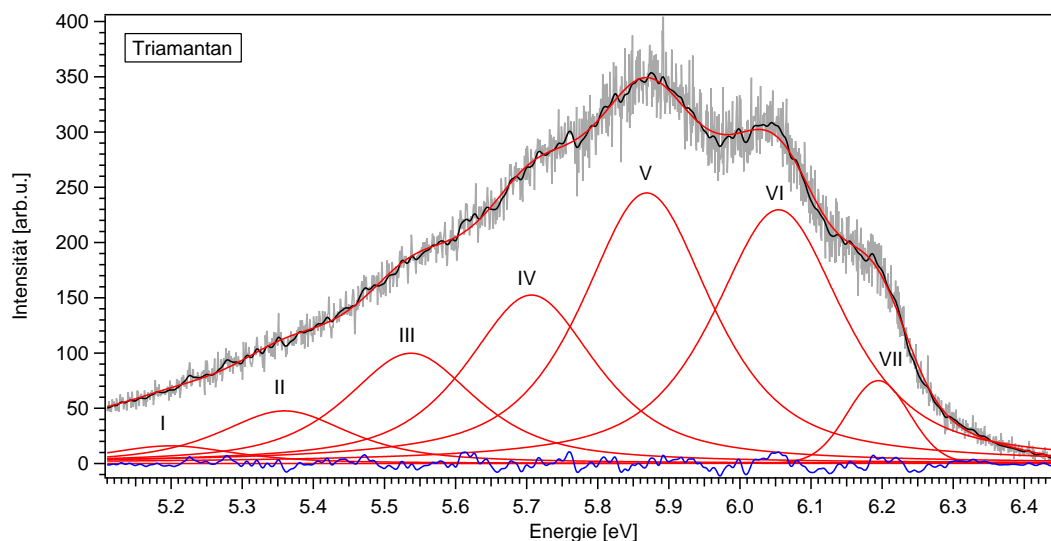


Abbildung 6.22: Fit der Struktur des Lumineszenzspektrums von Triamantan bei einer Anregung von 6.76 eV. Die Fitkurven sind rot dargestellt, die Residuen blau, schwarz die geglätteten Messwerte, grau die Originaldaten.

zu berechnen bisher nicht zum Erfolg. Der Hauptgrund dafür liegt in der mit jedem Admantankäfig zunehmenden Komplexität der elektronischen Zustände und den daraus resultierenden Dimensionen der zu betrachtenden Hyperpotentialflächen [80]. Da jedoch für Diamantan die Fitergebnisse gut zu den Rechnungen passen und anzunehmen ist, dass auch das Spektrum von Triamantan auf eine vibronische Progression zurückgeführt werden kann, wurde das Triamantanspektrum wie in Abbildung 6.22 gezeigt mittels Multippeakfit gefittet. Unter Verwendung von Peaks mit Voigt-Profil, lässt sich das Spektrum wie schon bei Diamantan, in guter Näherung durch die Überlagerung von sieben einzelnen Kurven darstellen. Die energetische Lage und die Abstände der Peaks zueinander sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Im Mittel ergibt sich ein Abstand von 1344 cm^{-1} zwischen den Schultern. Diese Frequenz deutet, wie schon bei Adamantan und Diamantan, nach der Einteilung von Filik *et al.* auf eine vibronische Progression durch CH_2 -Scherschwingung bzw. CH-Biegeschwingungen. Nach den Betrachtungen in Bezug auf Adamantan und Diamantan ist davon auszugehen, dass auch bei Triamantan der Struktur des Spektrums mehrere Progressionen zugrunde liegen und diese sich wieder aus Kombinationen von Schwingungszuständen des Kohlenstoffskeletts mit CH_2 -Scherschwingung bzw. CH-Biegeschwingungen zusammensetzen.

6.4.2 Tetramantan- und Pentamantanisomere

Nachdem im letzten Abschnitt die Lumineszenzspektren der niederen Diamantoide Adamantan, Diamantan und Triamantan genauer untersucht wurden, sollen in diesem Abschnitt die Spektren der verschiedener Isomere Tetramantans und Pentamantans betrachtet werden.

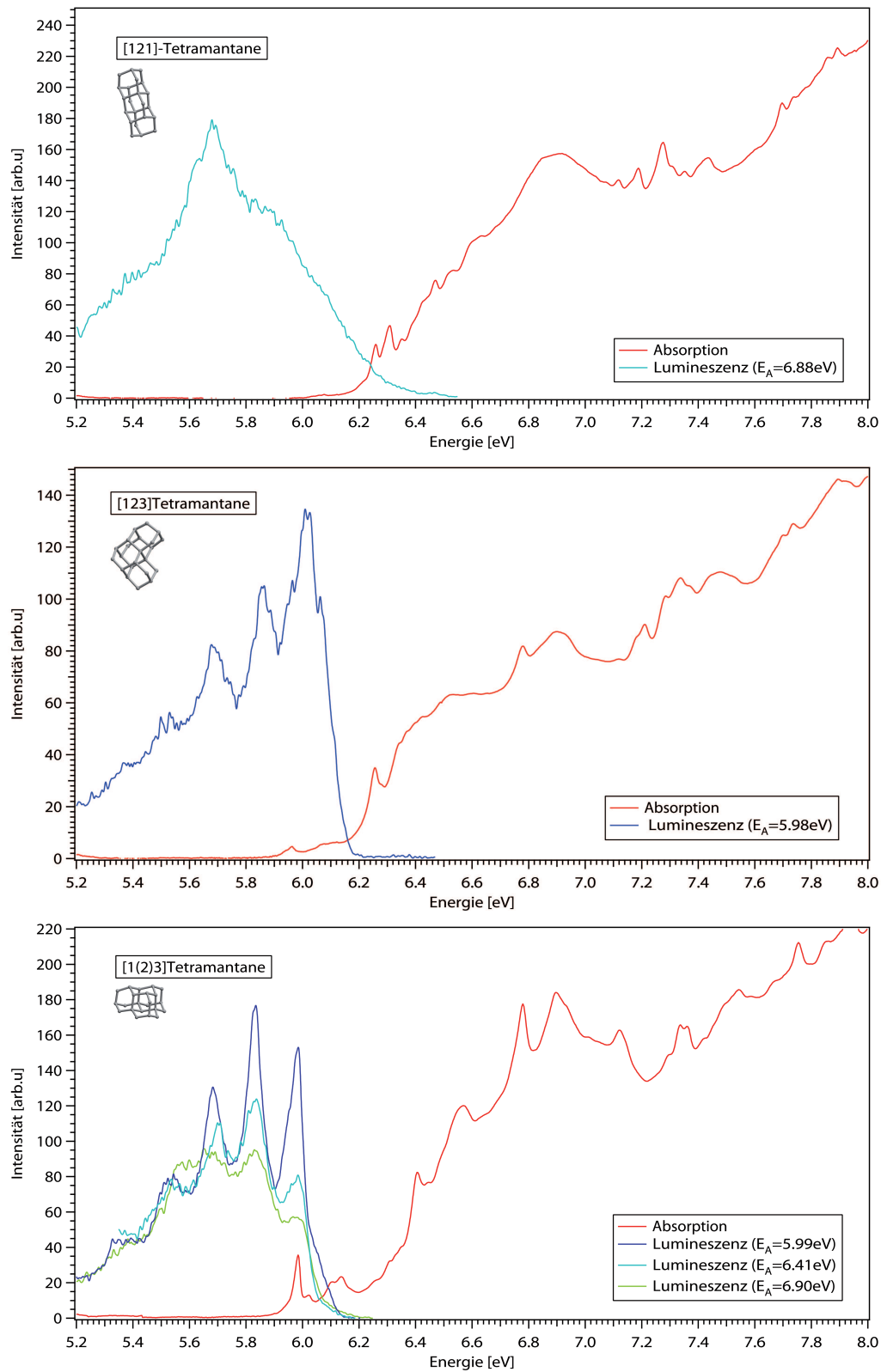


Abbildung 6.23: Gegenüberstellung von Absorption und Emission bei [121]Tetramantan (oben), [123]Tetramantan (Mitte) und [1(2)3]Tetramantan. Absorptionsdaten nach Landt [6].

Tetramantan

Die Tetramantanisomere, bestehend aus je vier Adamantankäfigen, lassen durch Hinzufügen eines Adamantankäfigs aus Triamantan ableiten. Abbildung 6.23 zeigt die Lumineszenzspektren von [121]Tetramantan, [123]Tetramantan und [1(2)3]Tetramantan. Diesen sind die jeweiligen Absorptionsspektren nach Landt [6] gegenübergestellt. Die drei Lumineszenzspektren ähneln in der Struktur den Spektren der niederen Diamantoiden. Sie setzen sich zusammen aus einem breiten Untergrund und je nach betrachtetem Isomer unterschiedlich stark ausgeprägten Schwingungsstrukturen. Besonders deutlich treten diese bei [1(2)3]Tetramantan auf, wogegen sie bei [121]Tetramantan am geringsten ausgeprägt sind. Diese geringe Intensität der Strukturen bei [121]Tetramantan, kann analog zu Betrachtung bei Diamantan, auf die Clustergeometrie zurückgeführt werden. So gibt es bei [121]Tetramantan aufgrund der C_{2h} -Symmetrie keinen dipoleraulauten 3s-artigen Zustand, was auch im Absorptionsspektrum gut zu erkennen ist. In der Folge ist auch hier eine deutliche Lumineszenzanregung erst bei höheren Energien möglich und es ergibt sich, wie bei Diamantan, ein Spektrum mit wenig ausgeprägten Strukturen. Auffällig am Spektrum von [121]Tetramantan ist, im Vergleich zu den anderen Spektren, die zum Maximum bei 5.7 eV spitz zulaufende Form. Bei [123]Tetramantan ist der 3s-artige Zustand symmetriebedingt (C_2) nicht mehr streng dipolverboten. Dies ist im Absorptionsspektrum am schwach ausgeprägten Peak bei 5.96 eV zu erkennen. Der Peak bei 6.07 eV kann einer Schwingungsmode dieses Zustands zugeordnet werden. Die gestrichelten Linien zeigen, dass sich auch im Lumineszenzspektrum von [123]Tetramantan an dieser Stelle Strukturen zeigen, was, wie bei Adamantan, auf eine Ähnlichkeit der Schwingungsquanten hindeutet. Bei [1(2)3]Tetramantan mit C_{3v} -Symmetrie sind 3s- und 3p-artige Zustände wieder deutlich ausgeprägt und finden sich als Linien im Absorptionsspektrum bei 5.98 eV bzw. 6.4 eV. Bei [1(2)3]Tetramantan und [123]Tetramantan erfolgt die Lumineszenz direkt aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Zustands.

Wie schon bei den niederen Diamantoiden deuten das Auftreten und die gleichmäßige Verteilung der Strukturen in den Lumineszenzspektren der Tetramantanisomere auf eine den Spektren zugrunde liegende vibronische Progression. Um diese genauer zu bestimmen, wurden die Spektren mittels Multipeakfit angepasst. Die Darstellungen der Anpassungen finden sich im Anhang A, Abbildung B.1. Die Spektren lassen sich durch fünf bis sieben überlagerte Voigt-Profile gut darstellen. Tabelle 6.4 fasst die ermittelten energetischen Positionen und den Abstand zwischen diesen zusammen. Bei [121]Tetramantan beträgt der Abstand im Mittel 200 meV entsprechend einer Frequenz von

	[1(2)3]Tetramantan			[123]Tetramantan			[121]Tetramantan		
	E[eV] ±0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]	E[eV] ±0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]	E[eV] ±0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]
I	5.300	-	-	5.399	-	-	5.302	-	-
II	5.470	0.170	1371	5.549	0.150	1250	5.502	0.200	1613
III	5.630	0.160	1290	5.709	0.160	1290	5.702	0.200	1613
IV	5.780	0.150	1250	5.869	0.170	1371	5.902	0.200	1613
V	5.925	0.145	1169	6.029	0.160	1290	6.102	0.200	1613
Mittelung		0.156	1260		0.160	1290		0.200	1613

Tabelle 6.4: Gefittete energetische Positionen und Abstände der Strukturen in den Spektren der Tetramantanisomere.

1613 cm^{-1} . Für [123]Tetramantan ergibt sich ein Abstand von 160 meV (1290 cm^{-1}) und für [1(2)3]Tetramantan ist der gemittelte Abstand 156 meV entsprechend 1260 cm^{-1} . Dies weist nach der Einteilung von Filik et al.[120] wieder auf CH-Wiege- und CH_2 -Drehschwingungsmoden hin. Ausgehend von den für Adamantan und Diamantan gezeigten Rechnungen kann angenommen werden, dass den Spektren weitere Progressionen zugrunde liegen, die auch auf Schwingungsmoden des Kohlenstoffskeletts basieren. Diese lassen sich jedoch anhand der ermittelten Spektren durch die vorgenommenen Anpassungen nicht zeigen.

Für [1(2)3]Tetramantan wurden Lumineszenzspektren bei drei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die energetische Lage der Schwingungsstruktur unabhängig von der Anregungsenergie ist (s. auch Abschnitt 6.3.1). Dabei fällt die energetisch höchste Linie der Emission immer mit der ersten Linie des Absorptionsspektrums zusammen. Das bedeutet, dass auch höher angeregte Zustände zuerst strahlungslos in diese Zustand relaxieren und strahlende Übergänge erst von diesem Zustand aus erfolgen.

Beim Vergleich der Spektren in Abbildung 6.23 und der zugehörigen Clusterstruktur der Isomere zeigt sich eine Abhängigkeit der Schwingungsstruktur. Diese ist beim kompaktesten Isomer [1(2)3]Tetramantan am deutlichsten ausgeprägt, während sie sich bei [121]Tetramantan, dem Isomer mit der größten Ausdehnung, nur in Form schwacher Schultern zeigt. Dieses Verhalten scheint dabei nicht von der Ordnung der Symmetrie abzuhängen, da das Spektrum von [123]Tetramantan, dem Isomer mit der geringsten Symmetrie (C_2), deutlich ausgeprägte Schwingungsstrukturen zeigt. Bei einem solchen Vergleich sollte aber auch beachtet werden, dass die Isomere mit unterschiedlichen Energien angeregt wurden und sich auch daraus, wie in Abschnitt 6.3 gezeigt, Intensitätsunterschiede der Schwingungsstrukturen ergeben.

6.4.3 Pentamantan

Für diese Arbeit wurden die drei Pentamantanisomere [1213]Pentamantan, [12(1)3]Pentamantan und [1(2,3)4]Pentamantan untersucht. Die gemessenen Lumineszenzspektren sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Die Lumineszenzspektren sind den jeweiligen Absorptionsspektren nach Landt [6] gegenübergestellt.

Alle gezeigten Spektren weisen die bereits von den anderen Diamantoiden bekannte Form eines breiten Untergrunds und Strukturen mit näherungsweise äquidistantem Abstand zueinander auf. Die Strukturen sind bei allen drei Pentamantanisomeren deutlich ausgeprägt und zeigen sich in ihrer energetische Lage unabhängig von der Anregungsenergie. Das Absorptionsspektrum ist bei [1213]Pentamantan und [12(1)3]Pentamantan im Überlappbereich nur schwach strukturiert. Das kann damit erklärt werden, dass die angeregten Zustände bei 5.85 eV für beide Isomere symmetriebedingt eigentlich dipolverboten sind. Eine leichte Veränderung der Clustergeometrie und damit der Symmetrie im angeregten Zustand, kann dieses Dipolverbot jedoch teilweise aufheben, woraus sich die schwach ausgeprägte Struktur in den Absorptionsspektren ergeben kann. [1(2,3)4]Pentamantan hat T_d -Symmetrie. Der $3s$ -artige Zustand bei 5.92 eV ist hier dipolerlaubt [122] und im Absorptionsspektrum deutlich zu erkennen. Die Strukturen zwischen 5.92 eV und 6.35 eV gehören zu begleitenden Vibrationsmoden dieses Zustands.

Auch bei den Pentamantanisomeren deuten das Auftreten und die gleichmäßige Verteilung der Merkmale in den Lumineszenzspektren auf eine den Spektren zugrunde

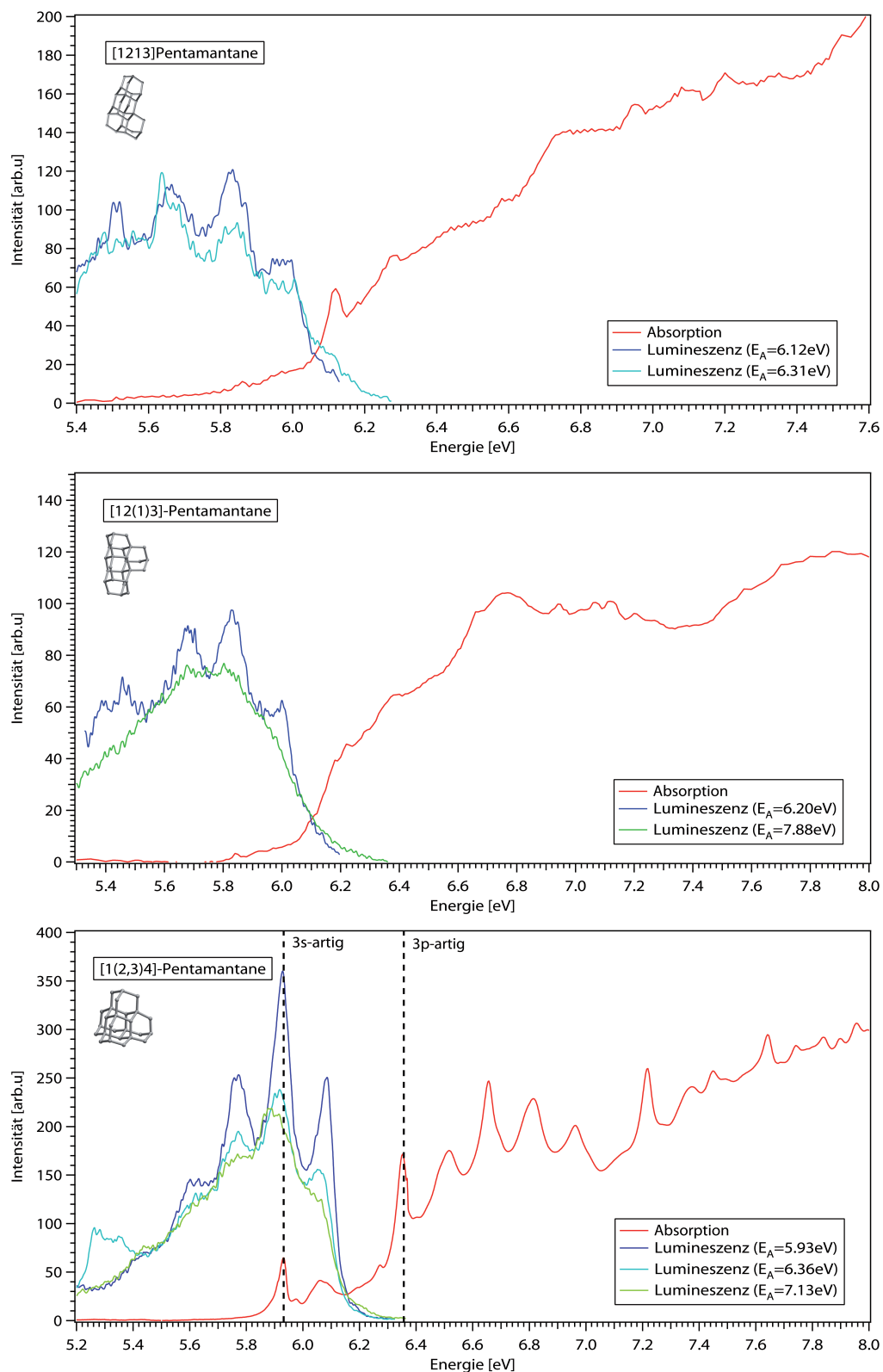


Abbildung 6.24: Gegenüberstellung von Absorption und Emission bei [1213]Pentamantan (oben), PT (Mitte) und [1(2,3)4]Pentamantan . Absorptionsdaten nach Landt [6].

	[1(2,3)4]Pentamantan			[12(1)3]Pentamantan			[1213]Pentamantan		
	E[eV] ± 0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]	E[eV] ± 0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]	E[eV] ± 0.01	ΔE [eV]	ΔE [cm ⁻¹]
I	5.188	-	-	5.348	-	-	5.351	-	-
II	5.308	0.120	968	5.428	0.080	645	5.351	0.155	1250
III	5.458	0.150	1210	5.528	0.100	807	5.506	0.155	1250
IV	5.613	0.155	1250	5.648	0.120	968	5.661	0.155	1250
V	5.768	0.155	1250	5.798	0.150	1210	5.816	0.155	1250
VI	5.923	0.155	1250	5.958	0.160	1290			
VII	6.079	0.156	1258						
Mittelung		0.149	1197		0.122	984		0.155	1250

Tabelle 6.5: Gefittete energetische Position und Abstand der Schwingungsstrukturen in den Pentamantanspektren.

liegende Schwingungsprogression. Die energetische Lage der Merkmale in den Lumineszenzspektren wurde daher mittels Multipeakfit durch Voigt-Profile angepasst. Die graphischen Darstellungen der Anpassungen sind im Anhang A, Abbildung B.2 gezeigt. Die Spektren lassen sich, wie schon bei Tetramantanisomeren, durch fünf bis sieben überlagerte Voigt-Profile gut darstellen. Tabelle 6.5 zeigt die ermittelten energetischen Positionen und deren Abstände. Bei [1213]Pentamantan beträgt der Abstand im Mittel 155 meV entsprechend einer Frequenz von 1250 cm⁻¹. Für [12(1)3]Pentamantan ergibt sich ein durchschnittlicher Abstand von 122 meV (984 cm⁻¹) und für [1(2,3)4]Pentamantan ist der gemittelte Abstand 149 meV, entsprechend 1197 cm⁻¹. Dies weist nach der Einteilung von Filik et al.[120] auch für die Pentamantanisoemere auf überlagerte CH-Wiege- und CH₂-Drehschwingungsmoden hin. Aufgrund der gerechneten Emissionsspektren für Adamantan und Diamantan ist anzunehmen, dass den Spektren weitere Progressionen zugrunde liegen, die auch auf Schwingungsmoden des Kohlenstoffskeletts basieren. Diese lassen sich jedoch anhand der ermittelten Spektren durch die vorgenommenen Anpassungen nicht auflösen.

Bei [1(2,3)4]Pentamantan zeigt sich im Lumineszenzspektrum noch eine weitere Besonderheit. Wie schon bei Adamantan, tritt auch hier im Spektrum der niedrigsten Anregungsenergie eine Linie deutlich oberhalb der Anregungsenergie auf, deren Intensität etwa 69 % der Linie bei 5.93 eV beträgt. Der Abstand zur Anregungsenergie ist bei [1(2,3)4]Pentamantan jedoch mit etwa 100 meV doppelt so groß wie bei Adamantan. Für ein *Hotband* ist dieser Abstand sehr hoch, und die Besetzungswahrscheinlichkeit ist unter Annahme einer Boltzmannverteilung bei einer Proben temperatur von 162 °C mit 7 % um eine Größenordnung zu gering, um das deutliche Auftreten dieser Linie zu erklären. Beim Vergleich der Spektren in Abbildung 6.24 und der zugehörigen Clusterstruktur der Isomere zeigt sich wie schon bei den Tetramantanisomeren eine Abhängigkeit der Schwingungsstruktur. Diese ist für beim kompaktesten Isomer [1(2,3)4]Pentamantan am deutlichsten ausgeprägt. Bei [1213]Pentamantan und [12(1)3]Pentamantan ist die Intensität der Ausprägung der Schwingungsstrukturen etwa gleich. Diese beiden Isomere weisen etwa die gleiche Ausdehnung aber auch die gleich Symmetrie (C_1) auf, welche niedriger ist, als die Symmetrie von [1(2,3)4]Pentamantan (T_d). Um zu prüfen, ob es sich hierbei um einen Symmetrieeffekt handelt oder wie bei den Tetramantanisomeren vermutet eine Abhängigkeit von der Ausdehnung der Cluster besteht wäre es interessant [1212]Pentamantan zu untersuchen.

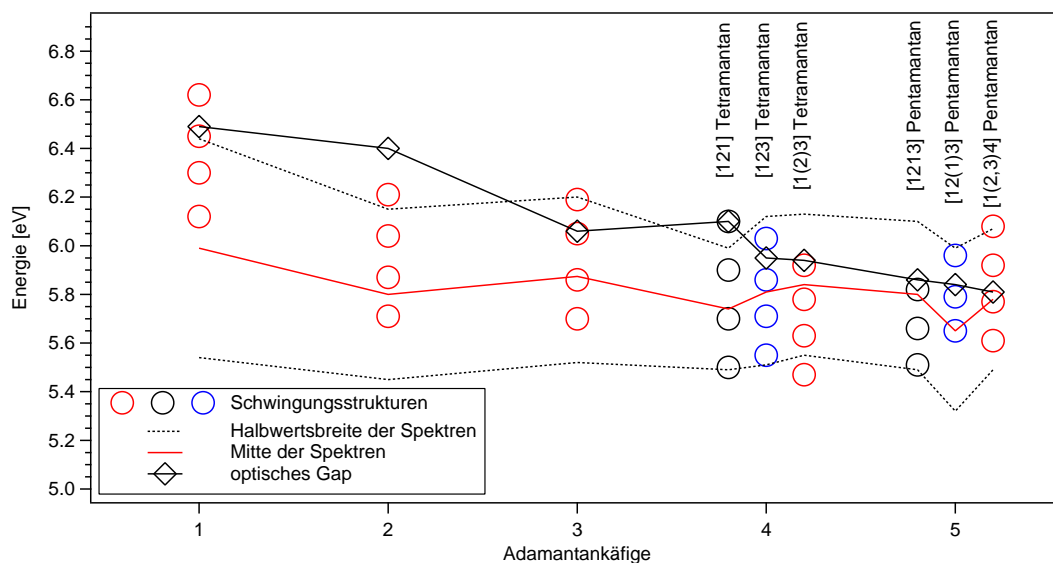


Abbildung 6.25: Lage der Lumineszenzspektren und Schwingungsstrukturen. Die gestrichelten Linien geben die Stellen in den Spektren an, bei denen die Intensität auf die Hälfte abgefallen ist. Die schwarze Linie zeigt die Entwicklung der optischen Bandlücke nach [6].

6.5 Diskussion strahlender und nicht-strahlender Zerfälle

Nachdem im letzten Abschnitt die einzelnen Spektren betrachtet wurden, soll es in diesem Abschnitt darum gehen, anhand der dabei gewonnenen Erkenntnisse ein Modell für die Lumineszenz der Diamantoide zu entwickeln. Dazu werden zunächst die Lumineszenzeigenschaften der Diamantoide zusammengefasst. Im Anschluss wird ein bestehendes Erklärungsmodell für die strahlenden und nicht-strahlenden Zerfälle bei anderen Alkanen vorgestellt und entsprechend variiert. Das so entwickelte Modell muss aus zwei Gründen vorläufig bleiben. Zum Einen lassen sich anhand der spektroskopischen Daten nicht alle beteiligten strahlenden und nicht-strahlenden Prozesse aufzeigen. Zum Anderen sind die Berechnung der elektronischen Zustände und damit eine Simulation der beteiligten Zerfallskanäle bisher nur sehr eingeschränkt möglich [79].

Die spektral aufgelöste Lumineszenz zeigt für alle untersuchten Diamantoide ein ähnliches Verhalten. So ist das Spektrum immer zusammengesetzt aus einem breiten, strukturlosen Untergrund und Vibrationsstrukturen, deren Intensität von der Anregungsenergie abhängt. Für niedrige Anregungsenergien zeigen sich diese Schwingungsstrukturen besonders intensiv. In Abbildung 6.25 ist die Lage der gemessenen Emission und der Maxima in den Schwingungsstrukturen über der Käfiganzahl aufgetragen. Dabei sind die Tetramantan- und Pentamantanisomere für eine besseren Übersicht leicht versetzt zueinander in der näheren Umgebung der Käfigzahlen 4 bzw. 5 eingezeichnet. Die gestrichelten Linien markieren den Energiebereich, in dem die Intensität der Spektren auf die Hälfte abfällt. Die rote Linie zeigt die Mitte dieses Bereichs, wobei diese nicht unbedingt dem Maximum des Spektrums entspricht. Die Kreise geben die Lage der Schwingungsstrukturen in den Spektren wieder. Die schwarze Linie zeigt die Entwicklung der optischen Bandlücke nach Landt [6]. In der Abbildung ist zu erkennen, dass sich die energetische Lage der Spektren mit zunehmender Käfigzahl leicht zu niedrigeren Energien verschiebt. Diese Verschiebung um etwa 100 meV fällt dabei deutlich

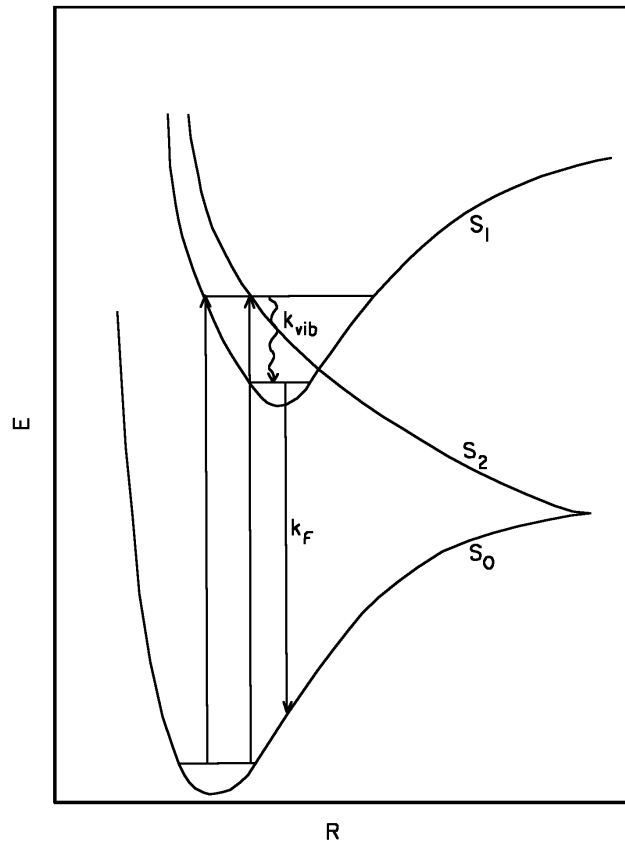


Abbildung 6.26: Stark vereinfachtes hypothetisches Potentialschema zur Lumineszenz von Cyclohexan nach Wickramaaratchi *et al.* [111].

geringer aus als die Änderung der optischen Bandlücke mit ca. 600 meV. Das Zentrum der Lumineszenzspektren liegt jedoch immer unterhalb der optischen Bandlücke. Die Lage und der Abstand der Schwingungsstrukturen variieren nicht nur mit der Anzahl der Adamantankäfige, sondern auch unter den betrachteten Isomeren. Mit diesen Unterschieden der Spektren zueinander können zwei Effekte ausgeschlossen werden. Zunächst kann damit eindeutig gezeigt werden, dass die Lumineszenz von den Diamantoiden selbst und nicht von einer Verunreinigung durch Lösungsmittelreste aus der Destillation der Proben stammt. Weiter sprechen diese Unterschiede gegen eine Photodissoziation der Diamantoide. Durch den gemeinsamen Aufbau aus Adamantankäfigen sollten bei allen Diamantoiden die gleichen Dissoziationsfragmente und entsprechend sehr ähnliche Spektren entstehen.

Wickramaaratchi *et al.* [119] haben die Lumineszenz von Cyclohexan untersucht. Cyclohexan zeigt dabei, abgesehen von der fehlenden Schwingungsstruktur, ein ähnliches Lumineszenzverhalten wie die hier untersuchten Diamantoide. Cyclohexan hat ein breites Lumineszenzspektrum, dessen energetische Lage, wie bei den Diamantoiden, unabhängig von der Anregungsenergie ist [119, 116]. Jedoch verringert sich die Intensität der Lumineszenz sprunghaft, wenn die Anregungsenergie bei konstanter Temperatur einen bestimmten Wert übersteigt. Um dieses Verhalten zu erklären, schlagen Wickramaaratchi *et al.* in ihrem Modell, wie in Abbildung 6.26 vereinfacht dargestellt, einen dissoziativen Zustand S_2 vor, der den ersten angeregten Zustand S_1 im Bereich der unteren Vibrationszustände schneidet. Dies führt zum Verschmieren der Linien des

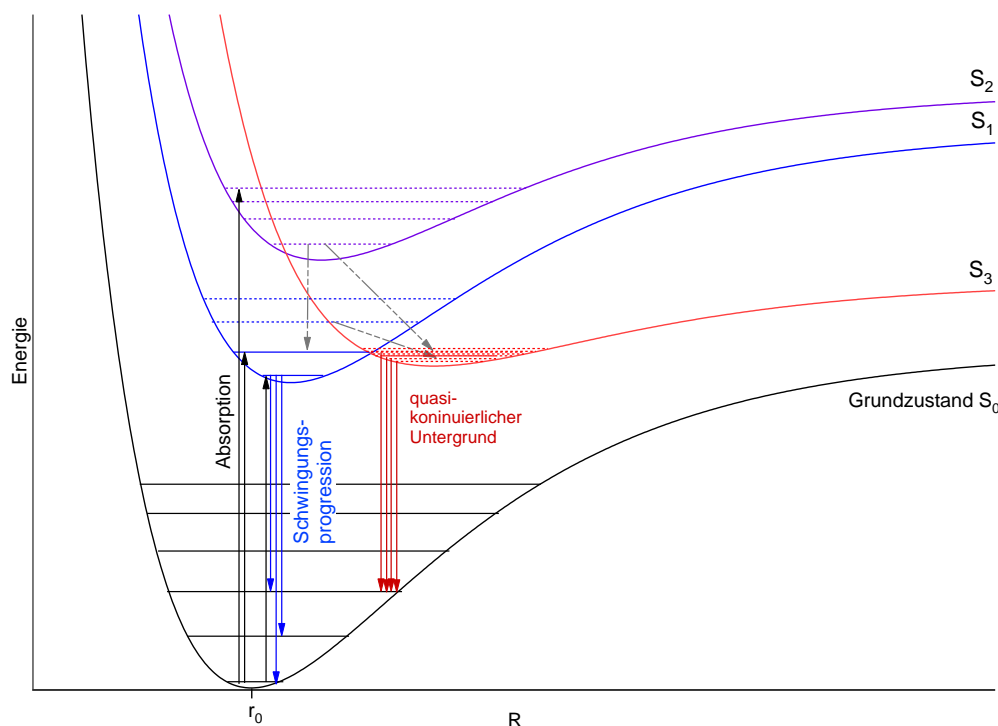


Abbildung 6.27: Stark vereinfachtes Potentialschema zur Lumineszenz der Diamantoide.

Emissionspektrums im Kreuzungsbereich und erklärt die strukturlose Form des Spektrums. Wird in diesem Modell die Anregungsenergie erhöht, zerfallen die so angeregten Zustände entweder strahlungslos in die unteren Schwingungsniveaus von S_1 , oder führen zur Dissoziation Cyclohexans in ein Carben- bzw. Alkylradikal sowie atomaren bzw. molekularen Wasserstoff [119]. Wird die energetische Lage des Kreuzungspunktes der angeregten Niveaus durch die Anregungsenergie überschritten, so steigt die Wahrscheinlichkeit einer Dissoziation des Moleküls sprunghaft an, und die Intensität der Lumineszenz verringert sich entsprechend [119].

Im Vergleich des Modells von Wickramaaratchi *et al.* mit der Lumineszenz bei den Diamantoiden ergeben sich einige Unterschiede. So konnte für Diamantoide bei den Messungen keine Photodissoziation festgestellt werden. Dann treten für niedrige Anregungsenergien Schwingungsstrukturen auf, welche sich anhand des Modells von Wickramaaratchi *et al.* nicht erklären lassen. Wie für Adamantan in Abschnitt 6.3.1 gezeigt wurde, ändert sich die energetische Lage des Spektrums auch nicht bei der Anregung des zweiten elektronisch angeregten Zustands.

Ausgehend vom Modell nach Wickramaaratchi *et al.* zeigt Abbildung 6.27 ein stark vereinfachtes zweidimensionales Potentialschema zur Erklärung des Lumineszenzverhaltens der Diamantoide. Da sich die Potentialverläufe von mehratomigen Molekülen bzw. Clustern korrekt nur mathematisch in Form von höherdimensionalen Hyperpotentialflächen darstellen lassen, kann die Darstellung in Abbildung 6.27 dabei nur als Hilfe dienen um die Idee zu veranschaulichen. In dieser Darstellung sind die Potentialkurven der angeregten Zustände S_1 , S_2 und S_3 gegenüber dem Grundzustand rechtsverschoben. Aber nur S_1 und S_2 wiesen einen Überlapp zum Schwingungsgrundzustand von S_0 auf. Somit lassen sich auch nur S_1 und S_2 vertikal anregen und im Absorptionsspektrum

nachweisen. S_3 ist als fast dissoziativ angenommen und schneidet S_1 und S_2 , wobei der Kreuzungspunkt mit S_1 oberhalb der untersten Schwingungsniveaus von S_1 liegt. Werden nun die unteren Schwingungsniveaus von S_1 angeregt, ist eine direkte Relaxation in Schwingungszustände des Grundzustand möglich und es ergeben sich die beobachteten Schwingungsstrukturen bei niedrigeren Anregungsenergien. Gleichzeitig ermöglicht die Kreuzung von S_1 und S_3 den Übergang zwischen beiden Niveaus. Aus der breiten Form von S_3 und den daraus folgenden geringen Energieunterschieden der Vibrationszustände von S_3 ergibt sich bei strahlendem Zerfall ein breites wenig strukturiertes Spektrum. Das Maximum dieses Spektrums liegt, aufgrund der Verschiebung zwischen S_3 und S_0 , bei einer Energie unterhalb der optischen Bandlücke. Für höhere Anregungsenergien steigt die Wahrscheinlichkeit des Übergangs von S_1 nach S_3 , die Wahrscheinlichkeit einer Schwingungsrelaxation in den Schwingungsgrundzustand von S_1 wird dagegen entsprechend geringer. Daraus ergibt sich im Spektrum eine Verringerung der Intensität der Schwingungsstrukturen bei zunehmender Intensität des Untergrunds. Dieses Verhalten entspricht sehr gut der in Abschnitt 6.3.1 gezeigten Lumineszenzentwicklung bei Adamantan (s. Abbildung 6.10). Wird in diesem Modell die Lage der Potentiale zueinander variiert und damit der Kreuzungspunkt von S_3 mit S_1 bzw. S_2 verschoben, so lassen sich damit auch weniger strukturierte Spektren, wie das von Diamantan, erklären.

Alternativ zu diesem Modell könnte die Struktur der Spektren auch eine Überlagerung der Lumineszenz aus sehr vielen Niveaus darstellen. Dadurch, dass die Diamantoide geheizt werden mussten, um sie für die Messungen in die Gasphase zu überführen, ergibt sich als Ausgangspunkt für die Absorption eine Besetzungsverteilung über verschiedene Schwingungsniveaus des Grundzustands. Damit werden auch bei der Anregung viele verschiedene Schwingungsniveaus des angeregten Zustands bevölkert. Durch die bei höheren Energien höhere Niveaudichte ergibt sich für diese eine stärkere Energieverteilung auf verschiedene Vibrationen und eine Verbreiterung der Emissionslinien. Hier wäre es sicher interessant, die spektral aufgelöste Lumineszenz an kalten Diamantoiden, z. B. in Form eines Gasstrahlexperiments, zu untersuchen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Lumineszenz reiner Diamantoide im tiefen UV-Spektralbereich. Dazu wurden zeit- und spektral aufgelöste Messungen an Diamantoiden in der Gasphase durchgeführt und deren Ergebnisse analysiert. Die Messungen wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II des Helmholtzzentrums Berlin durchgeführt.

Die ermittelten Lebensdauern liegen zwischen 0.32 ns für [1(2,3)4]Pentamantan und 1.34 ns bei Adamantan und damit im gleichen Zeitbereich wie die Lebensdauern kettenförmiger n-Alkane (zwischen 0.3 ns und 3.0 ns) und zyklischer Alkane, wie Cyclohexan (2.40 ± 0.05 ns). Die Lebensdauer der Diamantoide verhält sich dabei umgekehrt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffkäfige. Es wurde geprüft, ob es sich dabei um einen Effekt der für größere Cluster höhere Proben temperatur handelt, die notwendig ist, um die Proben in die Gasphase zu überführen. Während sich die ermittelten Lebensdauerwerte durch eine Variation der Proben temperaturen bei Adamantan bzw. Diamantan nur geringfügig ändern, ergeben sich im Vergleich zwischen Adamantan, Diamantan und Triamantan bei gleicher Temperatur von 85°C deutliche Lebensdauerunterschiede. Die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen an verschiedenen Tetramantan- und Pentamantanisomeren zeigen keine messbare Symmetrie- bzw. Strukturabhängigkeit der Lebensdauer.

Der Einfluss der Wasserstoffpassivierung der Clusteroberfläche auf die Lebensdauer wurde anhand verschiedener Adamantanderivate mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad untersucht. Die Teildeuterierung bei Adamantan-D₄, d.h. es sind nur die vier an tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome durch Deuterium substituiert, verringert die Lebensdauer deutlich von 1.34 ns (Adamantan) auf 1.25 ns (Adamantan-D₄). Die Substitution der restlichen Wasserstoffatome durch Deuterium verringert die Lebensdauer nur noch geringfügig. Für Adamantan-D₁₆ wurde eine Lebensdauer von $\tau = 1.24$ ns ermittelt. Interessant wäre hier sicherlich die Bestimmung der Lebensdauer von Adamantan-D₁₂, bei welchem nur die vier an tertiäre Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome verbleiben. Ergäbe sich dabei im Vergleich zum undeuterierten Adamantan nur eine geringe Änderung der Lebensdauer, würde dies auf eine besondere Stellung dieser Wasserstoffatome hindeuten.

Die spektral aufgelösten Messungen ergaben für die Diamantoide strahlende Zerfallsprozesse die denen der linearen und zyklischen Alkanen ähneln. Dabei weisen die Diamantoide gegenüber den anderen Alkanen eine Besonderheit auf. Zusätzlich zum breiten strukturlosen Untergrund treten im Spektrum Strukturen auf, deren Intensität

abhängig von der Anregungsenergie ist. Diese Strukturen sind bei geringer Anregungsenergie am deutlichsten ausgeprägt und verschwinden für höhere Anregungsenergien. Durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit quantenchemischen Rechnungen wurde gezeigt, dass es sich um Schwingungsstrukturen handelt. Diese resultieren aus vibronischen Progressionen, basierend auf Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts und CH-Biege- bzw. CH₂-Scherschwingungen. Die Diskussion der strahlenden und nicht-strahlenden Zerfälle führte zu einem vorläufigen Erklärungsmodell, welches zwei konkurrierende Zerfallsprozesse beinhaltet, deren Übergangswahrscheinlichkeit von der Anregungsenergie abhängt.

Für Adamantan wurde aus der gemessenen Lebensdauer und dem aus den quantenchemischen Rechnungen resultierenden Übergangsdipolmoment die Quanteneffizienz bestimmt. Es ergab sich ein Wert von 1.36 %, welcher deutlich größer ist als die von Landt [6] abgeschätzte untere Grenze der Quantenausbeute (0.1 %). Das Ergebnis liegt deutlich unter den von Clay *et al.* [8] für kristalline Diamantoide ermittelten Werten (zwischen 11.4 % für Diamantan und 25 % als generelle theoretische Abschätzung).

In Hinblick auf zukünftige Entwicklungen verspricht das im Aufbau befindliche Laborexperiment interessante Ergebnisse. Durch die Verwendung eines OPO-Lasers zur Anregung stehen deutlich mehr Photonen zur Verfügung und der Monochromator kann das Spektrum mit einer einzigen Messung vollständig auf dem Detektor abbilden. Die zu erwartenden Spektren sollten ein weiter verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis aufweisen, damit die Vibrationsstrukturen noch besser auflösen und Details der Relaxation erkennen lassen. Einen ersten Vorgeschmack liefert bereits das in Abschnitt 6.2.1, Abbildung 6.5 gezeigte Spektrum von [1(2)3]Tetramantan, welches in wesentlich kürzer Messzeit aufgenommen wurde und in dem die Schwingungsstruktur deutlich zu erkennen ist. Die derzeitige Entwicklung der quantenchemischen Rechenmethoden könnte bald auch die schwingungsaufgelöste Berechnung von Spektren für höhere Diamantoide ermöglichen. Zusammen mit den Spektren aus dem Laborexperiment sollten sich damit auch die strahlenden und nicht-strahlenden Zerfälle besser verstehen lassen. Denkbar wäre zudem die Messung der Lumineszenz an kalten Diamantoiden, z. B. in Form eines Gasstrahlexperiments. Bei solch kalten Diamantoiden sollten höhere Schwingungszustände nicht thermisch besetzt sein und die Anregung damit immer aus dem Schwingungsgrundzustand erfolgen. Es wäre zu erwarten, dass in diesem Fall sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum scharfe, gut identifizierbare Linien aufweist.

Funktionalisierte Diamantoide sind durch ihre einstellbaren elektronischen Eigenschaften bereits jetzt vielversprechende Kandidaten für die Verwendung in elektronischen Bauteilen. Eine Erweiterung der Eigenschaften um die Möglichkeit von Lumineszenz würde sie sicher noch interessanter machen. Derzeitige Untersuchungen [118] prüfen, welche funktionellen Gruppen das Lumineszenzverhalten der Diamantoide beeinflussen. Interessant sind hier z. B. thiolisierte Diamantoide, bei welchen Berechnungen darauf hindeuten, dass sie bei einer Größe von mehr als fünf Kohlenstoffkäfigen vergleichbare Lumineszenz im tiefen UV-Spektralbereich aufweisen [126]. Solche thiolisierten Diamantoide könnten in Form von SAMs in elektronischen Bauelementen Verwendung finden.

Eine weitere interessante Idee ist die Erzeugung von Hybridclustern bei denen Diamantoide, z. B. über eine Thiolgruppe, an Edelmetallcluster, z. B. aus Gold, gekoppelt

werden. In solchen Hybridsystemen lässt sich die Kopplung zwischen Diamantoid und Metallcluster über dessen Größe einstellen. Damit kann in solchen Hybridsystemen die Lumineszenz möglicherweise verstärkt [127], damit die Quantenausbeute gezielt beeinflusst [128] und für potentielle Anwendungen vermutlich sogar gesteigert werden.

Anhang

Anhang A

Flussdiagramm der Fitprozedur

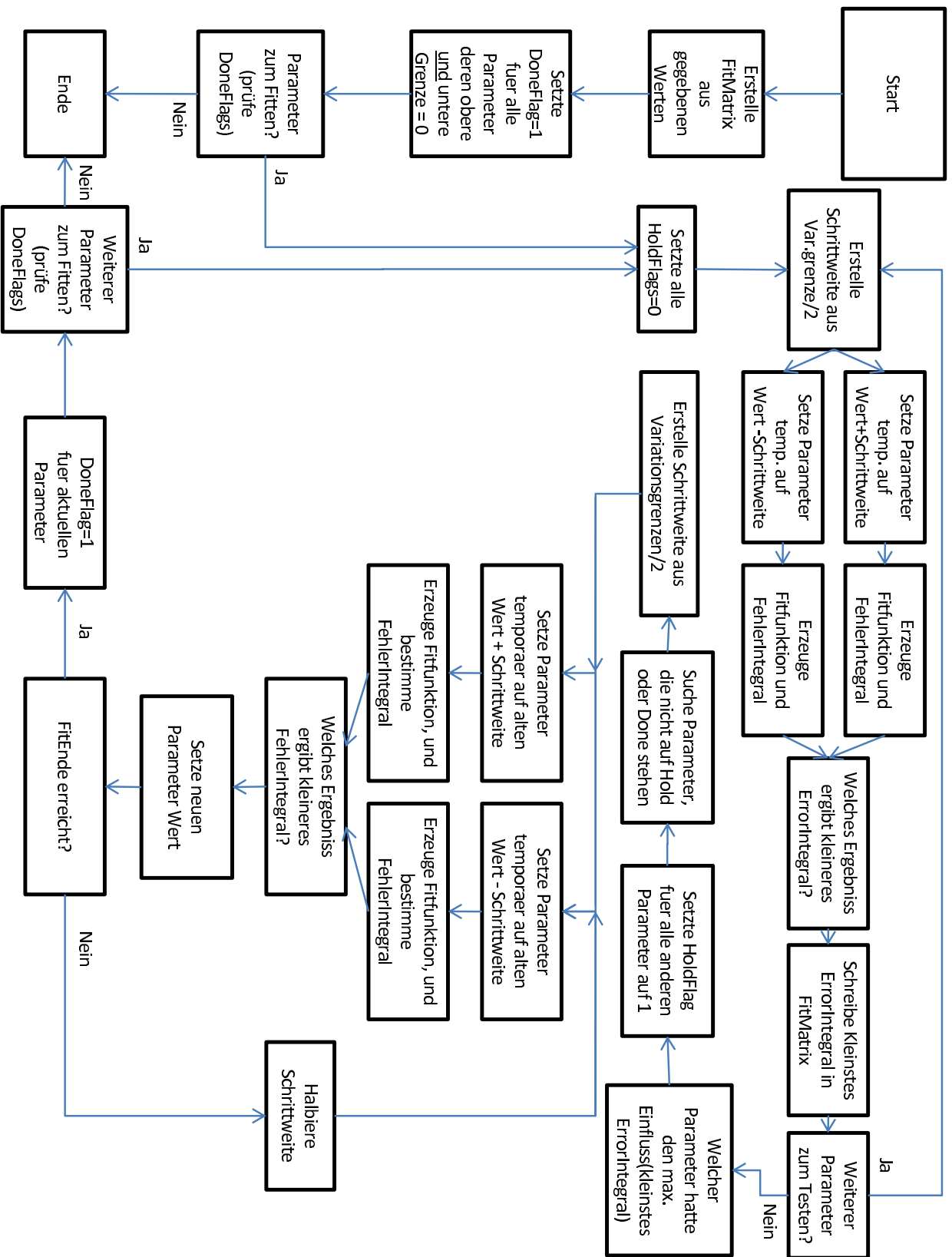


Abbildung A.1: Flussdiagramm zur Anpassung der Lebendauerdaten

Anhang B

Gefittete Lumineszenzspektren

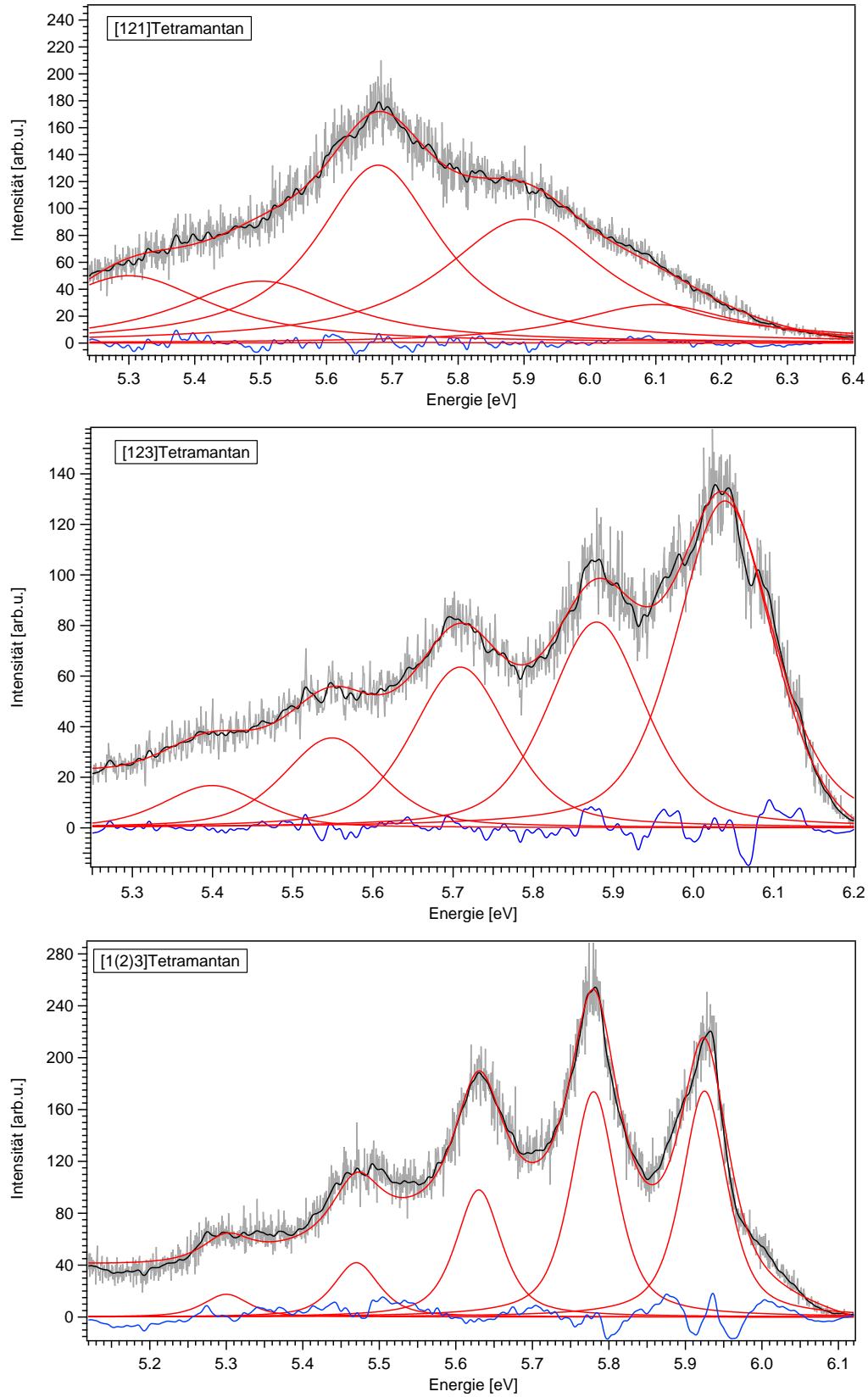


Abbildung B.1: Fit der Struktur der Lumineszenzspektren von [121]Tetramantan (oben), [123]Tetramantan (Mitte) und [1(2)3]Tetramantan (unten). Die Fitkurven sind rot dargestellt, die Residuen blau, schwarz die geglätteten Messwerte, grau die Originaldaten.

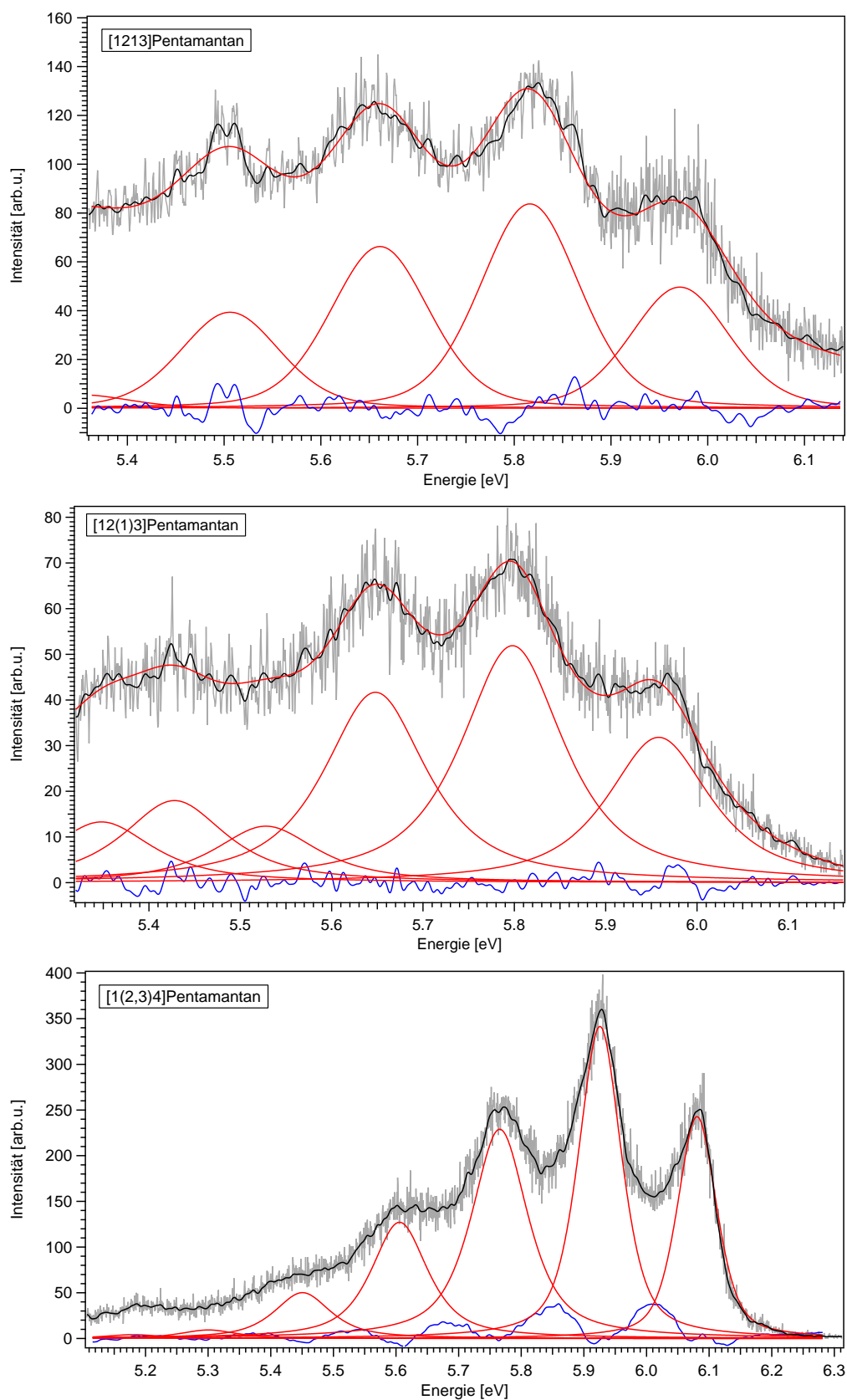


Abbildung B.2: Fit der Struktur der Lumineszenzspektren von [1213]Pentamantan (oben), [12(1)3]Pentamantan (Mitte) und [1(2,3)4]Pentamantan (unten). Die Fitkurven sind rot dargestellt, die Residuen blau, schwarz die geglätteten Messwerte, grau die Originaldaten.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Adamantanstruktur	1
2.1	Aufbau von Adamantan im Festkörperbild	4
2.2	Aufbau von Adamantan ausgehend von Cyclohexan	4
2.3	Balaban-Schleyer-Nomenklatur	5
2.4	Schematische Darstellung der Diamantoide	6
2.5	Diamantoide in kondensierter Form	7
2.6	Entwicklung der Bandlücke	9
2.7	Selbstorganisierte Monolagen auf Gold	10
2.8	Deuterierte Adamantanderivate	11
3.1	Ausbildung der Molekülorbitale aus atomaren Orbitalen	14
3.2	Symmetrische und antisymmetrische Wellenfunktion	15
3.3	Entwicklung des Bändermodells im Festkörper	16
3.4	Idee des Quantum Confinement	17
3.5	Morsepotential vs. harmonischer Oszillator	22
3.6	Franck-Condon-Prinzip	24
3.7	Auswirkung des Franck-Condon-Prinzips	25
3.8	Struktogramm zur Symmetriestimmung	26
3.9	Beispielorbitale zum Jahn Teller Effekt	32
3.10	Jahn Teller Effekt am Beispiel eines $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ -Komplex	33
3.11	Schnitt durch Hyperpotentialflächen	36
3.12	Prinzipaltbild zur Lebensdauerermessung	38
3.13	Histogramm aus Einzelphotonenmessung	39

3.14	Prinzipschaltbild zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung	40
3.15	Entstehung von Absorptions- und Emissionspektren	42
4.1	Entstehung von Synchrotronstrahlung	46
4.2	Undulator-Prinzip	47
4.3	Schematischer Aufbau eines quaiperiodischen Undulators	48
4.4	Spektrum eines quasiperiodischen Undulators	49
4.5	Schema der HZB-Beamline U125-NIM	50
4.6	Die vier Betriebsarten von BESSY II	52
4.7	Schnittdarstellung der Messzelle in der Vakuumkammer	53
4.8	Messzelle	54
4.9	Aufbau der Messzellen-Fenster	55
4.10	Transmissionskurve von MgF_2	56
4.11	Halterung des Photomultipliers	58
4.12	Prinzipschaltbild des Messaufbaus zur Lebensdauermessung	59
4.13	Abweichendes Füllmuster im Multi-Bunch-Hybrid-Modus	60
4.14	Apparatefunktion	61
5.1	Schematische Darstellung zur Entfaltung	67
5.2	Abklingkurven für Adamantan bis Pentamantan	70
5.3	Größenabhängigkeit der Lebensdauer	71
5.4	Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer	72
5.5	Adamantan mit verschiedenen Deuterierungsgraden	73
6.1	Artefakt bei energieaufgelösten Messungen	78
6.2	Übersicht der Lumineszenzspektren	79
6.3	Vergleich der aktuellen mit früheren Daten	80
6.4	Gegenüberstellung der Spektren von Adamantan und Cyclohexan	81
6.5	OPO-Lumineszenzspektrum	81
6.6	Lumineszenz kondensierter Diamantoide	82
6.7	Anregungs- und Ausbeutespektren von Adamantan und Diamantan	83
6.8	Einfluss der Anregungsenergie auf die spektrale Lumineszenz	85

6.9	3D-Plot der Adamantan-Lumineszenzspektren	86
6.10	Adamantan, Entwicklung der Lumineszenz	87
6.11	Adamantan: Absorption vs. Emission	88
6.12	Adamantan: Vibrationsmoden im Absorptionsspektrum	88
6.13	Adamantan: berechnetes Absorptionsspektrum	89
6.14	Adamantan: berechnetes Ramanspektrum	91
6.15	Adamantan: berechnete Molekülorbitale	92
6.16	Adamantan: berechnetes vibrationsaufgelöstes Emissionsspektrum . . .	93
6.17	Adamantan: Vergleich von gemessenem und berechnetem Emissionsspektrum	94
6.18	Diamantan: Absorption vs. Emission	95
6.19	Diamantan: berechnetes Lumineszenzspektrum	95
6.20	Diamantan: Vergleich von gerechnetem und gemessenem Spektrum . . .	97
6.21	Triamantan: Absorption vs. Emission	98
6.22	Triamantan: gefittetes Spektrum	99
6.23	Tetramantanisomere: Absorption vs. Emission	100
6.24	Pentamantanisomere: Absorption vs. Emission	103
6.25	Lage der Lumineszenzspektren vs. optische Bandlücke	105
6.26	Lumineszenzmodell Wickramaaratchi	106
6.27	Lumineszenzmodell Wickramaaratchi	107
A.1	Flussdiagramm zur Anpassung der Lebendauerdaten	116
B.1	Tetramantan: gefittete Spektren	118
B.2	Pentamantan: gefittete Spektren	119

Tabellenverzeichnis

2.1	Einige Eigenschaften der Diamantoide	12
3.1	Nomenklatur nach Mulliken	28
3.2	Aufbau einer Charaktertafel	29
3.3	Berechnung des Dipolübergangs	31
4.1	Probentemperaturen	57
5.1	Ermittelte Lebensdauern der Diamantoide Adamantan bis Pentamantan.	70
5.2	Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer	72
5.3	Ermittelte Lebensdauern der Tetramantan- und Pentamantan-Isomere	73
5.4	Einfluss des Deutierungsgrades auf die Lebensdauer Adamantans	74
6.1	Adamantan-Schwingszuordnung	92
6.2	Diamantan: gemittelter Linienabstand	96
6.3	Triamantan: gemittelter Linienabstand	98
6.4	Tetramantan: gemittelter Linienabstand	101
6.5	Pentamantan: gemittelter Linienabstand	104

Literaturverzeichnis

- [1] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer-Verlag, 2003.
- [2] J. E. Dahl, S. G. Liu, and R. M. K. Carlson, *Science* **299**, 96 (2003).
- [3] L. Landt et al., *Physical Review Letters* **103**, 047402 (2009).
- [4] T. M. Willey et al., Molecular limits to the quantum confinement model in diamond clusters, *Physical review letters*, 2005.
- [5] L. Landt et al., The influence of targeted surface modification on the optical properties of small nanodiamonds, Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung in Berlin, 2008.
- [6] L. Landt, *Optical and Electronic Properties of Diamondoids: Experiments on the size and shape dependence of the finite size effects in ideal nanodiamond crystals*, Dissertation, Berlin, 2011.
- [7] L. Landt et al., *Physical Review B* **80**, 205323 (2009).
- [8] W. Clay et al., *Journal of applied physics* **110**, 093512 (2011).
- [9] Kluge, *Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache. Bearbeitet von Elmar Seebold. 24., durchgesehene und erweiterte Auflage.*, de Gruyter, Berlin New York, 2002.
- [10] A. T. Balaban and P. von R. Schleyer, *Tetrahedron* **34**, 3599 (1978).
- [11] S. Landa and S. Hala, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24**, 93 (1959).
- [12] V. Prelog and R. Seiwert, *Chemische Berichte* **74**, 1644 (1941).
- [13] H. Stetter, O. Bander, and W. Neuman, *Chemische Berichte-Recueil* **89**, 1922 (1956).
- [14] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3292 (1957).
- [15] H. Hopf, *Angewandte Chemie* **115**, 2046 (2003).
- [16] C. Cupas, P. von R. Schleyer, and D. J. Trecker, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 917 (1965).
- [17] V. Williams, P. Schleyer, G. Gleicher, and L. Rodewald, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3862 (1966).

- [18] P. Schleyer, E. Osawa, and M. Drew, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5034 (1968).
- [19] C. W. Bauschlicher, Y. Liu, A. Ricca, A. L. Mattioda, and L. J. Allamandola, *The Astrophysical Journal* **671**, 458 (2007).
- [20] O. Pirali et al., *The Astrophysical Journal* **661**, 919 (2007).
- [21] J. Reiser, E. McGregor, J. Jones, R. Enick, and G. Holder, *Fluid Phase Equilibria* **117**, 160 (1996).
- [22] C. Bostedt et al., *Applied Physics Letters* **84**, 4056 (2004).
- [23] T. van Buuren, L. Dinh, L. Chase, W. Siekhaus, and L. Terminello, *Physical Review Letters* **80**, 3803 (1998).
- [24] T. M. Willey, C. Bostedt, and et al., *Physical Review Letters* **95** (2005).
- [25] J. Raty, G. Galli, C. Bostedt, T. van Buuren, and L. Terminello, *Physical Review Letters* **9**, 037401 (2003).
- [26] T. Willey et al., *Physical Review B* **74**, 205432 (2006).
- [27] W. L. Yang et al., *Science* **316**, 1460 (2007).
- [28] N. D. Drummond, A. J. Williamson, R. J. Needs, and G. Galli, *Physical Review Letters* **95**, 096801 (2005).
- [29] J. Cui, J. Ristein, and L. Ley, *Physical Review Letters* **81**, 429 (1998).
- [30] D. Takeuchi et al., *Applied Physics Letters* **86**, 152103 (2005).
- [31] G. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, and D. Tomanek, *Physical Review B* **70**, 045401 (2004).
- [32] H. Schwertfeger, A. Fokin, and P. Schreiner, *Angewandte Chemie* **47**, 1022 (2007).
- [33] H. Schwertfeger et al., *Adv. Synth. Catal.* **351**, 1041 (2009).
- [34] A. A. Fokin et al., *Chemistry: a European Journal* **15**, 3851 (2009).
- [35] A. A. Fokin et al., *Organic Letters* **11**, 3068 (2009).
- [36] F. Marsusi and K. Mirabbaszadeh, *Journal of Physics Condensed Matter* **21**, 215303 (2009).
- [37] P. Denham, E. Lightowlers, and P. Dean, *Physical Review* **161**, 762 (1967).
- [38] T. Sasagawa and Z. Shen, *Journal of applied physics* **104**, 073704 (2008).
- [39] M. Hybertsen, *Physical Review Letters* **72**, 1514 (1994).
- [40] L. Canham, *Applied Physics Letters* **57**, 1046 (1990).
- [41] S. Godefroo et al., *Nature Nanotechnology* **3**, 174 (2008).
- [42] A. Puzder, A. Williamson, J. Grossman, and G. Galli, *Journal of the american chemical society* **125**, 2786 (2003).

- [43] R. Bright, D. Shay, B. Shu, N. Cox, and A. Klimov, Journal of the American Medical Association **295**, 891 (2006).
- [44] A. Spasov et al., Pharmaceutical Chemistry Journal **34**, 1 (2000).
- [45] Nekhaev, E. Bagrii, and A. Maximov, Petroleum Chemistry **51**, 86 (2011).
- [46] W. Clay et al., Nano Letters **9**, 57 (2009).
- [47] T. Willey et al., Journal of the American Chemical Society **130**, 10536 (2008).
- [48] F. Marsusi, K. Mirabbaszadeh, and G. Mansoori, Physica E: Low dimensional Systems and Nanostructures **41**, 1151 (2009).
- [49] Sigma-Aldrich, Datenblatt: Adamantan, <http://www.sigmaaldrich.com/>, 2011.
- [50] G. Olah et al., Journal of the American Chemical Society **115**, 7246 (1993).
- [51] <http://www.analyticalstandards.com>, Internetseite, 2012.
- [52] I. Hertel and C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 2*, Springer Verlag Berlin, 2010.
- [53] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Verlag Stuttgart, 1997.
- [54] J. N. Murrell, S. Kettle, and J. Tedder, *The Chemical Bond*, Wiley, 1985.
- [55] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, 4. edition, 2003.
- [56] H. Haken and H.C.Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer Verlag Heidelberg, 1996.
- [57] H. Ibach and H. Lüth, *Festkörperphysik*, Springer-Verlag, 1981.
- [58] C. Bostedt, *Electronic Structure of Germanium Nanocrystal Films Probed with Synchrotron Radiation*, Dissertation, Hamburg, 2002.
- [59] S. Eisebitt et al., Solid State Communications **97**, 549 (1996).
- [60] S. Hao, D.-B. Zhang, and T. Dumitrica, Physical Review B **76**, 081305 (2007).
- [61] A. Einstein, Physikalische Zeitschrift **18**, 121 (1917).
- [62] Galanin, *Luminescence of Molecules and Crystals*, 1999.
- [63] C. Ronda, *Luminescence-From Theory to Applications*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008.
- [64] M. Galanin, *Luminescence of Molecules and Crystals*, Cambridge International Science Publishing, 1996.
- [65] E. Condon, Physical Review **32**, 858 (1928).
- [66] H. Mustroph and S. Ernst, Chemie in unserer Zeit **45**, 256 (2011).
- [67] A. Schoenflies, *Krystallsysteme und Krystallstruktur*, Habilitationsschrift, Universität Göttingen, 1877.

- [68] P. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2012.
- [69] H. Jahn and E. Teller, Proceedings of the Royal Society of London **161**, 220 (1937).
- [70] S. Tomita et al., Physical Review Letters **94**, 053002 (2005).
- [71] A. Patzer, M. Schütz, T. Möller, and O. Dopfer, Angewandte Chemie International Edition **100**, published online, <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201108937> (2012).
- [72] H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer Verlag, Heidelberg, 4. edition, 2005.
- [73] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [74] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993).
- [75] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Physical Review B **37**, 785 (1988).
- [76] T. Yanai, D. Tew, and N. Handy, Chemical Physics Letters **393**, 51 (2004).
- [77] M. J. Frisch et al., Gaussian 09, revision a.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [78] J.B.Foresman and A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburg,PA, 1996.
- [79] J. Petersen, Berechnung von schwingungsaufgelösten absorptions- und emissionspektren, persönliche Mitteilungen, 2012.
- [80] R. Mitric, Berechnungsmethoden von elektronisch, angeregten zuständen und deren umsetzung, persönliche Mitteilungen, 2012.
- [81] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, Springer Verlag Berlin, 2007.
- [82] B. und Hickl, *Time Dependent Single Photon Counting Methods*, Hickl und Becker GmbH, 2007.
- [83] M. Kasha, Discussions of the Faraday Society **9**, 14 (1950).
- [84] D. F. Eaton, Pure and Applied Chemistry **62**, 1631 (1990).
- [85] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press, 2007.
- [86] Falta and Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, chapter Kapitel 3, pages 78–112, Number 262.
- [87] J. Bahrtdt et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **467-468**, 130 (2001).
- [88] D. Krämer, BESSY II : Exceeding design parameters the first year of user service, in *Proceedings of EPAC 2000, Vienna, Austria*, pages 640–642, 2000.

- [89] G. Reichardt, U125/2 - 10m-NIM, 2005.
- [90] Helmholtzzentrum Berlin, BESSY II Instrumentation Tool (2009).
- [91] J. Samson, *Techniques of Vacuum Ultra Violet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.
- [92] G. Reichardt et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment **467-468**, 462 (2001).
- [93] S. Wutschik, *Absorption und Fluoreszenz von Nanodiamanten*, Diplomarbeit, Berlin, 2011.
- [94] B. Kazanskii, E. Shokova, and T. Korosteleva, *Seriya Khimicheskaya, Izvestiya Akademii Nauk SSSR* **11**, 2640 (1968).
- [95] L. Landt, *Elektronische Struktur und Absorption von Nanodiamanten*, Diplomarbeit, Berlin, 2006.
- [96] Werkstoffdatenblatt v96-ffkm, <http://www.hoefert.de>, 2010.
- [97] Datenblatt magnesium fluoride mgf_2 , <http://rmico.com/technical-notes/mgf2-caf2-uvfs-irfs>, 2012.
- [98] J. Samson, *Techniques of Vacuum Ultra Violet Spectroscopy*, Wiley, New York, 1967.
- [99] M. Seya, *Science of Light* **2**, 8 (1999).
- [100] T. Namioka, *Spectrochimica Acta* **15**, 755 (1959).
- [101] P. Reiss, *Coinzidenzmessungen an Wasserstoff*, Dissertation, Kassel, 2012.
- [102] P. Reiss, Abschaetzung der monochromatoreigenschaften, persönliche Mitteilungen, 2010.
- [103] F. EPIGAP and H. Eschun, Elektronische eigenschaften der epd440-uv-photodiode, persönliche Mitteilungen, 2010.
- [104] Datenblatt: Photodiode epd-440-0-2.5 rev. 05, <http://www.epigap-optronic.de/photodioden>, 2011.
- [105] A. McKinnon, A.G.Szabo, and D. Miller, *The Journal of Physical Chemistry* **81**, 1564 (1977).
- [106] A. Grinvald and I. Steinberg, *Analytical Biochemistry* **59**, 583 (1974).
- [107] A. Knight and B. Selinger, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **27**, 1223 (1971).
- [108] R. Hermann, R. Mehnert, and L. Wojnárovits, *Journal of Luminescence* **33**, 69 (1985).
- [109] Y. T. Y. Katsumura and S. Tagawa, *Radiat. Phys. Chem.* **19**, 267 (1981).
- [110] W. R. Ware and D. V. O'Connor, *Chem. Phys. Letters* **62**, 595 (1979).

- [111] R. H. M.A. Wickramaaratchi, J.M. Preses and J. R. E. Weston, J. Chem. Phys. **82**, 4745 (1985).
- [112] K. Shinsaka et al., J. Chem. Phys. **83**, 4405 (1985).
- [113] M. Henry and W. Helman, Journal of Chemical Physics **56**, 5734 (1972).
- [114] L. Flamigni, F. Barigelletti, S. Dellonte, and G. Orlandi, Chemical Physics Letters **89**, 13 (1982).
- [115] W. R. Ware and R. L. Lyke, Chem. Phys. Letters **24**, 195 (1974).
- [116] F. Hirayama and Sanford Lipsky, J. Chem. Phys. **51**, 3616 (1969).
- [117] W. Rothman, F. Hirayama, and S. Lipsky, Journal of Chemical Physics **58**, 1300 (1973).
- [118] R. Richter, Dissertation, in Vorbereitung.
- [119] M. A. Wickramaaratchi, J. M. Preses, and R. E. Weston, J. Chem. Phys. **82**, 4745 (1985).
- [120] J. Filik et al., Spectrochimica Acta **A 64**, 681 (2005).
- [121] J. Petersen, *Berechnete schwingungsaufgelöste Spektren*, Private mitteilung.
- [122] M. Vörös and A. Gali, Physical Review B **80**, 161411 (2009).
- [123] J. W. Raymonda, Journal of Chemical Physics **56**, 3912 (1972).
- [124] J. Filik et al., Physical Review B **74**, 035423 (2006).
- [125] Q. Shang and E. Bernstein, Journal of chemical physics **100**, 8625 (1994).
- [126] L. Landt et al., J. Chem. Phys. **132**, 144305 (2010).
- [127] T. Tabarin et al., Physical Review Letters **101**, 213001 (2008).
- [128] E. Dulkeith et al., Physical Review Letters **89**, 203002 (2002).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Personen danken, deren Hilfe und Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuerst danke ich Thomas Möller, der mir in seiner Arbeitsgruppe die Möglichkeit zu dieser Arbeit gegeben hat. Seine allumfassende Betreuung, die interessanten Diskussionen und wertvollen Ratschläge sowie sein, trotz des eigentlich immer vollen Terminkalenders, stets offenes Ohr, waren eine unschätzbare Hilfe.

Dank gilt auch Christoph Bostedt, der mein Interesse an Nanodiamanten geweckt und die Lumineszenzmessungen mit initiiert hat. Zudem bedanke ich mich auch bei ihm und seiner Familie für die Gastfreundschaft sowie die organisatorische Unterstützung während meiner Zeit in den USA.

Ich möchte Herrn Uwe Hergenhahn dafür danken, dass er sich als Zweitgutachter für diese Arbeit bereit erklärt hat.

Torbjörn Rander, Robert Richter, Tobias Zimmermann und Lasse Landt danke ich für die schöne, abwechslungsreiche Zeit in Büro, Labor, am BESSY sowie am HasyLab.

Stephanie Wutschik danke ich für die Unterstützung und das Engagement beim experimentellen Aufbau und die zeitweise notwendige Geduld während ihrer Diplomarbeit.

Der AG Ehresmann und speziell Philipp Reiß und Witoslaw Kielich danke ich für die Unterstützung bei den Messungen durch die Bereitstellung der Monochromatoren und die Hilfe bei deren Nutzung.

Roland Mitrić und Jens Petersen danke ich für ihr Engagement bei den Berechnungen der schwingungsaufgelösten Spektren und die ausführlichen Erläuterungen dazu.

Marcus Adolph und Daniela Rupp möchte ich für eine schöne Zeit nicht nur in Büro und Labor danken. Die projektübergreifende Hilfe untereinander gab mir immer wieder die Möglichkeit, auch mal über den Tellerrand zu blicken und mich mit Fragen abseits der Diamantoide zu beschäftigen. Natürlich gilt mein Dank auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Möller, die hier nicht namentlich erwähnt werden können, sie alle haben durch ihre Motivation und das ausgezeichnete Arbeitsklima zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen

Trevor Willey möchte ich für die Möglichkeit und die Hilfe bei der Organisation des Aufenthalts am Lawrence Livermore National Laboratory danken. Die Zeit in seiner Arbeitsgruppe, zusammen mit Tony van-Buuren, Michael Bagge-Hansen und nicht zuletzt Rodrigo Cooper, war sehr lehrreich, aber leider auch viel zu schnell vorbei.

Meiner Schwester Dorit danke ich für die, in Hinblick auf Grammatik und Rechtschreibung, schnelle und umfassende Durchsicht der Arbeit sowie meiner gesamten Familie für die ständige Unterstützung und natürlich die regelmäßigen Ausflüge mit Wilhelmine.

Und nicht zuletzt: Danke ich meiner Frau Sandy und meiner Tochter Wilhelmine für die viele Geduld und das Verständnis das von ihrer Seite nötig war und dafür, dass sie mich immer in meiner Arbeit unterstützt haben.